

**Prozeßinduzierte Fehlergefüge
in Siliziumeinkristallen:
Systeme Si-SiO_x, Si-SiO₂ und Si-SiB_x**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ruhr-Universität Bochum

von

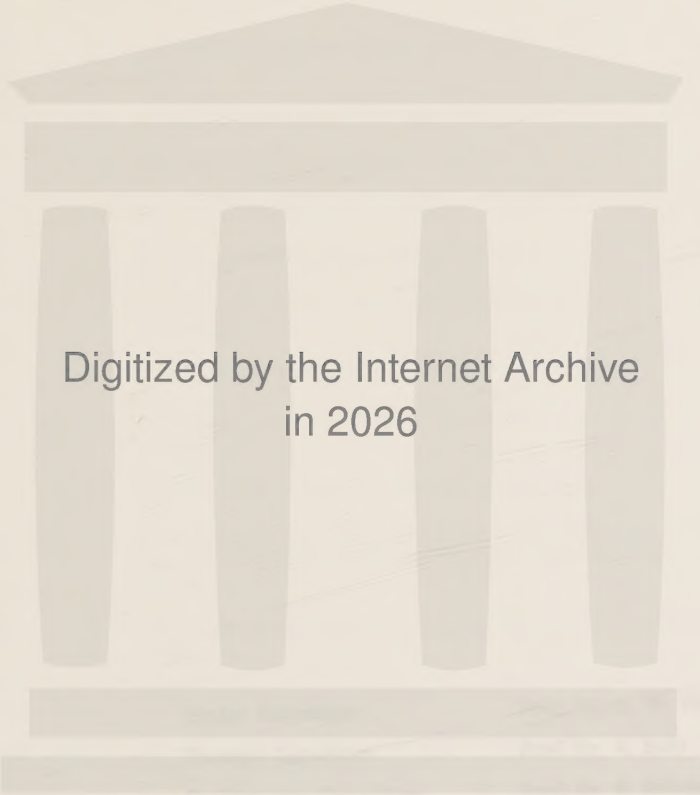
Ulrich Giese

und

Elmar Selbach

Bochum, September 1988 9





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Erster Gutachter:

Prof. Dr. O. W. Flörke

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. K. Sahl

Fachfremder Gutachter:

Prof. Dr. B. Schröder

Tag der mündlichen Prüfung:

13. Januar 1989

FÜR JUTTA UND ULLA

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
1.1 Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von Silizium	1
1.1.1 Kristallstruktur	1
1.1.2 Verunreinigungen und Strukturfehler in Silizium	3
1.1.2.1 Nulldimensionale Defekte (Punktfehler)	3
1.1.2.2 Eindimensionale Defekte (Linienfehler)	4
1.1.2.3 Zweidimensionale Defekte (Flächenfehler)	8
1.1.2.4 Dreidimensionale Defekte (Volumenfehler)	9
1.1.2.5 Wirbel- (Swirl-) Defekte oder Streifungen (Striations)	10
1.1.3 Physikalische Eigenschaften	11
1.1.4 Darstellung und Einkristallzucht von Reinstsilizium	14
1.1.4.1 Einkristallzucht nach dem Czochralski-Verfahren	14
1.1.4.2 Einkristallzucht nach dem Zonenschmelz-Verfahren mit schwebender Schmelzzone ("Floating-Zone"-Verfahren)	16
1.1.4.3 Vergleich von Zonenschmelz- und Czochralski-Verfahren	16
1.2 Sauerstoff in Siliziumeinkristallen	17
1.2.1 Phasendiagramm Silizium-Sauerstoff, Löslichkeit und Diffusionskonstante von Sauerstoff in Silizium	17
1.2.2 Ausscheidung des Sauerstoffs in Silizium in verschiedenen Temperaturbereichen	21
1.2.2.1 Temperaturbereich 300°C bis 500°C	21
1.2.2.2 Temperaturbereich 500°C bis 900°C	22
1.2.2.3 Temperaturbereich 900°C bis 1000°C	23

1.2.2.4	Temperaturbereich 1000°C bis 1200°C	24
1.2.2.5	Strukturelle Parameter von Oxidausscheidungen	24
1.2.3	Technische Anwendung des Sauerstoffs in Silizium – intrinsisches und extrinsisches Gettern–	28
1.3	Bor in Siliziumeinkristallen	29
1.3.1	Technische Anwendung von Bor in Silizium	29
1.3.2	Das Zustandsdiagramm Silizium – Bor	29
1.3.3	Herstellung bordotierter Siliziumschichten	30
1.3.4	Borpräzipitate in Silizium	31
1.3.5	Konzentrationsverteilung der Boratome in Silizium	32
1.4	Problemstellung und Ziel der Kristallbeeinflussungen und Analysemethoden	33
2.	Beschreibung der angewandten Analyse- und Charakterisierungsmethoden	35
2.1	Versetzungsätzung	35
2.1.1	Morphologie der Ätzfiguren	37
2.1.2	Zusammensetzung der Ätzbeizen	38
2.2	Messung des elektrischen Schichtwiderstandes	39
2.3	Röntgentopographie	40
2.3.1	Translationstopographie	41
2.3.2	Sektionstopographie	42
2.4	Infrarotspektroskopie	43
2.4.1	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie)	44
2.4.2	Messung des Anteils an interstitiell gelöstem Sauerstoff	45
2.5	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	47
2.6	Transmissionselektronenmikroskopie	48
2.7	Rasterelektronenmikroskopie und Elektronen-Mikrosonde	48

2.8	Elektronenspinresonanz (ESR)	48
3.	Beschreibung der Proben, der angewandten Methoden zur Probenpräparation und der Verfahren zur physikalisch-chemischen Beeinflussung	51
3.1	Probenmaterial	51
3.2	Präparation und physikalisch-chemische Beeinflussung der Proben	53
3.2.1	Probenvorbereitung	53
3.2.2	Beschreibung der Temperöfen	53
3.2.2.1	Temperöfen mit konventioneller Heizmethode	53
3.2.2.2	Temperverfahren mit schneller Aufheiz- und Abkühlcharakteristik ("Rapid Thermal Processing" RTP)	55
3.2.3	Probendünnung für die TEM Analyse	55
3.2.4	Bestimmung der Eindringtiefe von eindiffundiertem Bor durch Anätzen	58
4.	Eigene Untersuchungen im System Silizium-Sauerstoff	59
4.1	Temperung der Proben zur Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens im System Silizium-Sauerstoff	59
4.1.1	Änderung der Sauerstoffgehalte der bei 600°C und 750°C getemperten Kristalle	59
4.1.2	Änderung der Sauerstoffgehalte der bei 1320°C und 1350°C im RTP-Ofen getemperten Kristalle	64
4.1.3	Änderung der Sauerstoffgehalte der bei 1320°C in einem konventionellen Diffusionsofen getemperten Kristalle	65
4.1.4	Änderung der Sauerstoffgehalte der bei 750°C, 1000°C und 1320°C getemperten Kristalle	66
4.1.5	Temperung bei 635°C	69
4.1.6	Messung des Ausscheidungsverhaltens als Funktion der Temperatur	69
4.2	Infrarotspektren der getemperten Kristalle	70
4.3	TEM-Analysen	73

4.3.1	Vergleich der Elektronenbeugungsdiagramme mit Literaturdaten	76
4.4	Versetzungszüchtung an getemperten Einkristallscheiben	78
4.5	Röntgentopographische Analysen	84
4.6	Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) Analysen	92
5.	Eigene Untersuchungen im System Silizium – Bor	95
5.1	Herstellung bordotierter Schichten	95
5.1.1	Ionenimplantation	95
5.1.1.1	Durch Ionenimplantation erzeugte Defekte	97
5.1.1.2	Ausheilen der Strahlenschäden in den implantierten Kristallen durch "Rapid-Thermal-Processing" (RTP)	97
5.1.1.3	Herstellung der durch Borimplantation dotierten Schichten	97
5.1.2	Sol-Gel Technik zur Dotierung von Silizium	98
5.1.3	Dotierung der Proben aus einer gasförmigen BBr_3 -Quelle	99
5.1.4	Dotierung aus einer Feststoffquelle: Bornitrid (BN)	101
5.1.4.1	Vorbereitung der BN-Scheiben	102
5.1.4.2	Vorbereitung des Siliziums zur Diffusion	103
5.1.4.3	Dotierung der Proben aus einer BN-Quelle: Standardprozeß	103
5.1.4.4	Dotierung der Proben aus einer BN-Quelle: H_2 -Prozeß	104
5.2	Ergebnisse der Versetzungszüchtung und der raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen	105
5.2.1	Dotierung durch Ionenimplantation	105
5.2.2	Dotierstoffquelle Borgan (Sol-Gel-Technik)	106
5.2.3	Dotierstoffquelle BBr_3	108
5.2.4	Dotierstoffquelle BN: Standard- und H_2 -Prozeß	110
5.3	Ergebnisse der röntgentopographischen Analysen	115

5.3.1	Dotierstoffquelle BBr_3	115
5.3.2	Dotierstoffquelle BN: Standardprozeß	118
5.3.3	Dotierstoffquelle BN: H_2 -Prozeß	120
5.4	Messung des elektrischen Widerstandes an bordo- tierten Proben	121
5.4.1	Dotierung durch Ionenimplantation	121
5.4.2	Dotierstoffquelle Borglas (Sol-Gel-Technik)	121
5.4.3	Dotierstoffquelle BBr_3	122
5.4.4	Dotierstoffquelle BN	122
5.5	TEM-Analysen	124
5.5.1	Probe B19 (BN-Standardprozeß)	124
5.5.2	Probe B21 (BN- H_2 -Prozeß)	127
5.6	SIMS-Analysen	129
5.6.1	Analyse von Probe B22 nach einer Oxidation bei 750°C	132
5.7	Infrarotspektroskopische Analysen	134
6.	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	139
6.1	System Silizium-Sauerstoff	139
6.2	System Silizium-Bor	144
6.3	Erörterung der erzielten Ergebnisse im Zusammen- hang mit der Zielsetzung – Ausblick	148
7.	Literaturverzeichnis	150

1. Einleitung

1.1 Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften von Silizium

1.1.1 Kristallstruktur

Silizium liegt im gesamten Temperaturbereich unterhalb der Schmelztemperatur von 1412°C bei normalen Drucken kristallin in der Diamantstruktur (Raumgruppe Nr. 227: $Fd3m$) vor. Die Zelldimension a beträgt bei 25°C $5.43088 \text{ \AA}$ (JCPDS Karte Nr. 27-1402). In dieser Struktur ist jedes Si-Atom mit vier Si-Atomen koordiniert, die die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders besetzen. Diese Anordnung gibt die räumliche Verteilung der sp^3 -Hybridorbitale an den Si-Atomen wieder. Die Länge der kovalenten Si-Si-Bindung beträgt $2.35 \text{ \AA}$, der Si-Si-Si-Bindungswinkel entspricht dem idealen Tetraederwinkel von $109^{\circ} 28' 16''$. Die Zahl der Atome pro Elementarzelle beträgt 8, die rechnerische Dichte somit 2.329 g cm^{-3} .

Die Diamantstruktur kann als zwei ineinandergestellte kubisch flächenzentrierte (kfz) Gitter aufgefaßt werden, wobei das zweite Gitter um $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ gegen das andere in $0,0,0$ verschoben ist (Fig. 1.1).

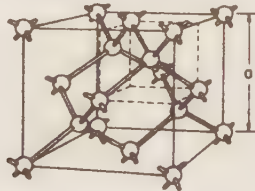


Fig. 1.1: Die Silizium-Elementarzelle

Bei sehr hohen Drucken oberhalb 100 kbar ist eine weitere Modifikation des Siliziums beobachtet worden (BUNDY und KASPER, 1963). Diese Modifikation zeigt kubisch innenzentrierte (kiz) Symmetrie (Raumgruppe: $Im\bar{3}$ mit $a_0 = 6.636 \text{ \AA}$ und $Z = 16$) und eine höhere Dichte (2.55 g cm^{-3}) bei nur geringfügig veränderten interatomaren Abständen ($2.30 \text{ \AA}$ und $2.37 \text{ \AA}$), jedoch beträchtlichen Verzerrungen der Bindungswinkel (99° und 108°) (KASPER und RICHARDS, 1964) (Fig 1.2). Die Dichte dieser Hochdruckmodifikation ist somit um 9.5% höher als die



der in der Diamantstruktur kristallisierenden Normaldruckphase. Diese Hochdruckform zeigt ein - mit zunehmendem Druck zunehmendes - metallisches Verhalten (WENTORF und KASPER, 1963).

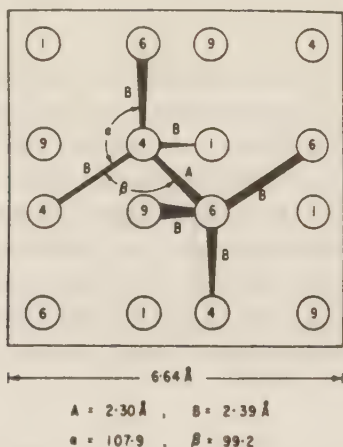


Fig. 1.2: Projektion der Struktur der Siliziumhochdruckphase auf die (001)-Fläche (Aus: KASPER und RICHARDS, 1964)

Der spezifische elektrische Widerstand undotierten Siliziums fällt bereits bei ca. 110 kbar um einen Faktor von 100 bis 1000 verglichen mit dem bei 20 kbar gemessenen Wert und erreicht bei ca. 150 bis 160 kbar einen Wert von ca. 10^{-9} bis $10^{-8} \Omega \text{ cm}$, der dann mit weiter steigendem Druck nicht wesentlich weiter abfällt. Diese elektrische Leitfähigkeit entspricht ungefähr der des Aluminiums bei Normalbedingungen. Nach der Druckentlastung bleibt die neue, kubisch innenzentrierte Modifikation erhalten. Eine Temperbehandlung für 0.5 h bis 72 h bei 200°C bis 600°C führt zu einer stapelfehlgeordneten Phase mit Diamant- und Lonsdaleitstrukturbereichen und hexagonaler Symmetrie.

Ähnliche Übergänge zu Phasen metallischeren Charakters sind auch von anderen Elementen dieser Hauptgruppe bekannt. Während beim Kohlenstoff die Graphitstruktur die unter Normalbedingungen stabile Modifikation mit hoher Leitfähigkeit darstellt und die nicht elektrisch leitfähige Struktur des Diamanten nur

im Bereich hoher Drücke thermodynamisch stabil ist, liegen beim Germanium die Verhältnisse ähnlich wie beim Silizium; d.h. bei Normalbedingungen liegt eine halbleitende, in der Diamantstruktur kristallisierende Modifikation vor, welche bei hohen Drücken oberhalb 120 kbar in eine metallisch leitende, hexagonale Form übergeht (BUNDY u. KASPER, 1963). Zinn liegt unterhalb von 13.2°C als nichtmetallisches, in der Diamantstruktur kristallisierendes sogenannte 'graues Zinn' (α -Sn) vor und geht oberhalb von 13.2°C in das tetragonale, weiße, metallisch leitende β -Sn mit deformierten SnSn_4 -Tetraedern über.

1.1.2 Verunreinigungen und Strukturfehler in Silizium

1.1.2.1 Nulldimensionale Defekte (Punktfehler)

In der Kristallstruktur des Siliziums findet man folgende Punktdefekte:

- a) Einzelleerstellen (Schottky Defekte)
- b) Silizium-Zwischenplatzatome (Anti-Schottky Defekte)
- c) Substitutionelle Fremdatome
- d) Interstitielle (additive) Fremdatome

Der Hauptanteil der Punktdefekte im Silizium besteht aus Zwischenplatzatomen.

Für die Konzentration der einzelnen Defekttypen werden in der Literatur (z.B. ZULEHNER und HUBER, 1982) folgende Werte angegeben:

- Schottky Defekte:

$$c = 1000 \cdot \exp(-3.66 \text{ eV}/kT)$$

Am Schmelzpunkt des Siliziums (1685 K) entspricht dies einer Leerstellenkonzentration von $1.3 \cdot 10^{-8}$. (Zum Vergleich: Ein Metall hat am Schmelzpunkt eine Leerstellenkonzentration von ca. 10^{-3}).

- Silizium-Zwischenplatzatome ("self interstitials")

$$c = \exp(S/k) \cdot \exp(-H/kT)$$

S = Bildungsentropie, H = Bildungswärme

bei $T = 570 \text{ K}$:	$S/k = 1.0$	$H = 2.59 \text{ eV}$
bei $T = 1320 \text{ K}$:	$S/k = 5.0$	$H = 2.90 \text{ eV}$
bei $T = 1685 \text{ K}$:	$S/k = 6.1$	$H = 3.04 \text{ eV}$

Dies entspricht bei 1685 K einer Konzentration von $4.0 \cdot 10^{-7}$ Zwischenplatzatomen.

- Fremdatome auf Struktur- und Zwischenplätzen
(Substitutions- und Additionsfehler)

Hier sind zum einen die gewollt eingebauten Dotierstoffe wie Bor, Phosphor und Arsen, zum anderen die unvermeidbaren Verunreinigungen wie Sauerstoff, Kohlenstoff und verschiedene Metalle zu nennen. Im allgemeinen liegt, mit Ausnahme von Sauerstoff und Kohlenstoff, die minimale Konzentration der unerwünschten Verunreinigungen in der Größenordnung $< 1 \text{ ppb}$.

Ein nach dem Czochralski (CZ)-Verfahren gezogener Siliziumeinkristall enthält nach der Kristallzucht weniger als 1 ppm Kohlenstoff und zwischen 20 und 40 ppm Sauerstoff.

Trotz der geringen Mengen dieser Verunreinigungen hat insbesondere Sauerstoff einen großen Einfluß auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften sowie die Versetzungsdichte des Siliziums.

1.1.2.2 Eindimensionale Defekte (Linienfehler)

Zu den eindimensionalen Defekten gehören ausschließlich die Versetzungen, die in vollständige und unvollständige (Partial-) Versetzungen unterschieden werden. Vollständige Versetzungen sind die Schrauben- und die Stufenversetzung

(Fig. 1.3 und 1.4).

Bei der Stufenversetzung liegt der Versetzungs- oder Burgersvektor senkrecht und bei der Schraubenversetzung parallel zur Versetzungslinie und ist stets ein Translationsvektor des Gitters.

Diese beiden Arten von Versetzungen sind als Grenzfälle zu betrachten. Oblicherweise bestehen Versetzungen aus gemischten Stufen- und Schraubenanteilen (Fig. 1.5).

Der kürzeste, nicht mehr zerlegbare, Burgersvektor im Diamantgitter liegt in Richtung der dichtest besetzten Gittergeraden $\langle 110 \rangle$, hat die Länge $b = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ und entspricht somit der Kantenlänge eines SiSi_4 -Tetraeders.

Unvollständige oder Partialversetzungen entstehen im allgemeinen durch Aufspaltung einer vollständigen Versetzung in unvollständige Versetzungen. Sie sind dadurch charakterisiert, daß ihre Burgersvektoren keine Translationsvektoren des Gitters sind. Ein Beispiel der Versetzungsaufspaltung ist der

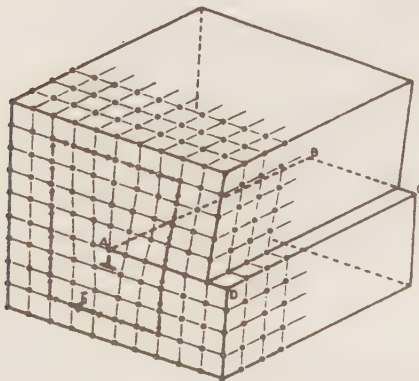


Fig. 1.3: Stufenversetzung
 $\underline{b}$ ist der Burgersvektor der Versetzung

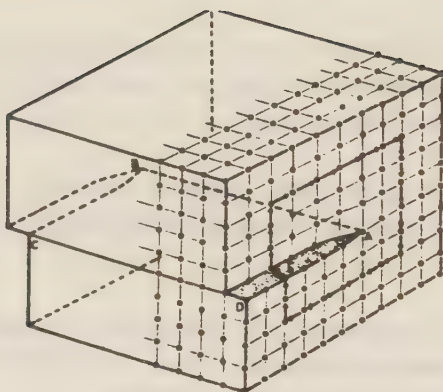


Fig. 1.4: Schraubenversetzung
 $\underline{b}$ ist der Burgersvektor der Versetzung

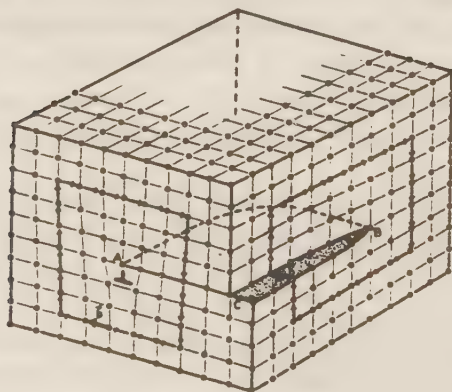


Fig. 1.5: Versetzung aus gemischten Stufen- und Schraubenanteilen (Fig. 1.3 bis 1.5 aus: KLAPPER, 1970)

Zerfall einer vollständigen Versetzung in zwei gleitfähige Shockley-Partialversetzungen:

$$\underline{b} = a/2 [110] = a/6 [211] + a/6 [121]$$

Versetzungen mit einem größeren Burgersvektor sind auf Grund der darin gespeicherten großen Energie seltener als solche mit kleinstem Burgersvektor und werden deshalb nicht in die Betrachtungen miteinbezogen.

Während in kubisch flächenzentrierten, kubisch innenzentrierten sowie kubisch primitiven Strukturen unvollständige Versetzungen immer in Verbindung mit Flächendefekten wie Stapelfehlern oder Zwillingsgrenzen auftreten, gibt es in der Diamantstruktur unvollständige Versetzungen, wie die 60°-Versetzung, die nicht in Verbindung mit Flächendefekten erscheinen.

Tabelle 1.1: Versetzungstypen im Diamantgitter
Burgersvektor $\underline{b} = 1/2 \langle 110 \rangle$; nach HORNSTRA (1958)

Richtung der Versetzungs- linie	Winkel zwischen $\underline{a}$ - Achse und Burgers- vektor	Gleit- ebene
$\langle 110 \rangle$	0°	- (Schraubenversetzung)
$\langle 110 \rangle$	60°	{111}
$\langle 110 \rangle$	90°	{100}
$\langle 112 \rangle$	30°	{111}
$\langle 112 \rangle$	90°	{111} (Stufenversetzung)
$\langle 112 \rangle$	73°13'	{311}
$\langle 112 \rangle$	54°44'	{110}
$\langle 110 \rangle$	90°	{110}
$\langle 100 \rangle$	45°	{100}

Die 60°-Versetzung entsteht durch eine eingeschobene {111}-Gleitebene, deren Burgersvektor einen Winkel von 60° zum Basisvektor $\underline{a}$ der Elementarzelle einnimmt. Entsprechend werden als weitere Versetzungen die 30°-, 90°- und 45°-Versetzungen unterschieden. Die einzelnen Versetzungstypen sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt.

Ober Stapelfehler kann die kubische in eine hexagonale Folge übergehen und vice versa.

Eine Änderung der Stapelfolge, die auf Leerstellenakkumulation und hierdurch bedingte inselartige Stapelfehlerkeimbildung in der Struktur zurückgeführt wird, wird als "intrinsischer" Stapelfehler bezeichnet. Die Einfügung einer $\{111\}$ -Netzebenenscheibe wird als "extrinsischer" Stapelfehler bezeichnet.

Fig. 1.6 zeigt die schematische Darstellung von Stapelfehlern im Diamantgitter.

Die Existenz intrinsischer Stapelfehler in Czochralski-Silizium konnte bisher nicht nachgewiesen werden, über extrinsische Stapelfehler aus Silizium-Zwischenplatzatomen haben u. a. FÖLL und KOLBESEN (1975), PETROFF und DE KOCK (1975) sowie FÖLL et al. (1977) berichtet. Die relative Wahrscheinlichkeit dieses Fehlertyps wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß Siliziumzwischenplatzatome den Hauptdefektyp in Siliziumeinkristallen bilden (s. Kap. 1.1.2.1).

1.1.2.4 Dreidimensionale Defekte (Volumenfehler)

Von den dreidimensionalen Defekten kommen für die in dieser Arbeit untersuchten Siliziumeinkristalle nur Ausscheidungen in Betracht.

Die nach dem Czochralski-Verfahren gezogenen Einkristalle enthalten nach der Zucht mehr Leerstellen, Silizium-Zwischenplatzatome und Sauerstoffatome, als bei Raumtemperatur löslich sind. Diese Fehlstellen akkumulieren daher bei weiterer thermischer Behandlung – wie sie bei der Herstellung elektronischer Bauelemente üblich ist – zu Ausscheidungen. Die Keimbildung erfolgt wegen der beträchtlich verringerten Änderung der freien GIBBS-Energie an bereits vorhandenen Defekten wie Punktfehlern oder Versetzungen.

1.1.2.5 Wirbel- (Swirl-) Defekte oder Streifungen (Striations)

Durch Anwendung der Dash-Technik (DASH, 1959) kann man nahezu versetzungsfreie Einkristalle ziehen, das heißt, die heute verwendeten Siliziumkristalle enthalten nahezu keine durch die Zucht erzeugten Versetzungen mehr. Die Dash-Technik beruht auf dem Czochralski-Ziehverfahren, verwendet aber einen konisch geformten Impfkristall, der lediglich 3 mm dick ist. Des weiteren wird der Kristall - wie in Kap. 1.2.1 beschrieben - mit definierter Geschwindigkeit rotiert. Die dadurch entstehende Scherspannung bewegt entstehende Versetzungen in Richtung auf den Impfkristall und entfernt sie damit aus dem Einkristall. Damit treten aber Defekte in den Vordergrund, die zum Teil vor der Einführung der Dash-Technik nicht bekannt waren. Diese, wegen ihrer geringen lateralen Ausdehnung als Mikro-Flächendefekte bezeichneten Defekte, lassen sich durch Anätzen mit verschiedenen Ätzlösungen wie z.B. SIRTTL- oder WRIGHT-Ätze (SIRTTL und ADLER, 1961, WRIGHT-JENKINS, 1977) als charakteristische Ätzgruben sichtbar machen. Diese Defekte haben aufgrund ihrer charakteristischen Anordnung auf den Einkristallscheiben den Namen Wirbeldefekte ("swirl defects") erhalten, da sie in spiralförmiger Anordnung oder in Form von konzentrischen Ringen auf Kristallscheiben erscheinen, die senkrecht zur Ziehrichtung des Kristalls geschnitten wurden (PLASKETT, 1965, ABE et al., 1966).

Im allgemeinen werden, entsprechend ihrer unterschiedlichen Größe oder ihres unterschiedlichen Verhaltens bei Dekoration mit Lithium, A-, B- und D-Wirbeldefekte unterschieden (PLASKETT, 1965, ABE et al., 1966, DE KOCK, 1970). Die A-Wirbeldefekte sind größer als die B-Wirbeldefekte und eher im Zentrum einer Kristallscheibe zu finden, wohingegen B-Wirbeldefekte verstärkt in den Randbereichen einer Scheibe auftreten. A-Wirbeldefekte haben eine Ausdehnung von ca. 1-3 μm (BERNEWITZ et al., 1974).

Durch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen wurde festgestellt, daß die A-Wirbeldefekte aus Versetzungsringen gebildet werden (FÖLL und KOLBESEN, 1975, PETROFF und DE KOCK, 1975).

Da B-Wirbeldefekte bisher im Elektronenmikroskop nur nach vorheriger Dekoration mit Kupfer beobachtet werden konnten, ist die Natur dieser ca. 600-800 Å großen Defekte (PETROFF und DE KOCK, 1975) weitgehend unbekannt. Es sind

hierzu verschiedene Modellvorstellungen von FÖLL und KOLBESEN (1975), FÖLL et al. (1977) sowie von CHIKAWA und SHIRAI (1977) entwickelt worden.

Dabei geht man im allgemeinen von der Annahme aus, daß Silizium-Zwischenplatzatome im thermischen Gleichgewicht die dominierenden Defekte im Silizium sind, und daß während des Kristallwachstums an der Solidus/Liquidus-Grenzfläche Zwischenplatzatome in einer Konzentration eingebaut werden, die beim Abkühlen zur Übersättigung dieser Defekte im Kristall führt. Dementsprechend wird vermutet, daß die B-Wirbeldefekte aus Ballungen dieser Zwischenplatzatome bestehen.

Experimente mit Einkristallen, bei denen die Konzentration von Silizium-Zwischenplatzatomen und Leerstellen durch Diffusion von Goldatomen bestimmt wurde, haben aber gezeigt, daß das Auftreten der B-Wirbeldefekte nicht alleine durch Silizium-Zwischenplatzatome erklärt werden kann (TAN und GÖSELE, 1985).

D-Wirbeldefekte findet man lediglich in Kristallen, die mit großer Geschwindigkeit aus der Schmelze gezogen wurden; ihre Natur ist noch unbekannt (ROEKSNOER und VAN DEN BOOM, 1975).

Das Auftreten von A-, B- und D-Wirbeldefekten hängt sehr stark vom Verhältnis der Kristallwachstumsgeschwindigkeit $\Delta x/\Delta t$ zum Temperaturgradienten $\Delta T/\Delta x$ zwischen Schmelze und Kristall in der Wachstumszone ab.

1.1.3 Physikalische Eigenschaften

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Siliziums sind in Tabelle 1.2 zusammengefaßt. Von besonderer Bedeutung sind die halbleitenden Eigenschaften des Siliziums. Silizium ist einerseits ein intrinsischer Halbleiter. Diese Eigenschaft beruht darauf, daß die Brillouinzone, obwohl vollständig aufgefüllt wie beim Isolator Diamant, von einer leeren Zone höherer Energie nur durch eine schmale Energiebandlücke von 1.12 eV (bei 300 K) getrennt ist. In einem derartigen Kristall können einige Elektronen, durch z.B. thermische Anregung, eine ausreichende Energie erhalten, um diese Energielücke zu überspringen und in die Leitungszone einzutreten.

Andererseits ist Silizium - und dies ist von größter technischer Bedeutung - ein Verunreinigungshalbleiter. Gezieltes Dotieren mit geringsten Spuren eines 3- oder 5-wertigen Elementes führt zu starker Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch Schaffung neuer Energiebänder zwischen der Brillouinzone und dem Leitungsband.

In beiden Fällen werden die Verunreinigungsatome substitutionell für Siliziumatome eingebaut.

Fünfwertige Atome wie Arsen oder Phosphor wirken als Elektronendonatoren. Eine Dotierung mit ihnen führt zu überschüssigen Elektronen, welche ein Energieband nahe dem Leitungsband ($\Delta E_P = 0.044 \text{ eV}$, $\Delta E_{As} = 0.049 \text{ eV}$) schaffen, von wo aus Elektronen leicht ins Leitungsband gelangen können, der Kristall wird zum n-Halbleiter.

Dotierung mit dreiwertigen Atomen wie Bor führt zu einem Elektronenmangel, die Fremdatome wirken als Elektronenakzeptoren, indem sie zur Bildung der vier Si-B-Bindungen das jeweils fehlende Elektron aus der Struktur aufnehmen. Dies ist nur dann möglich, wenn das Akzeptorenergieniveau nahe dem der Brillouinzone liegt, wie im Falle des Bors ($\Delta E_B = 0.045 \text{ eV}$). Die B-Atome können die benötigten Elektronen aus der Brillouinzone entnehmen. Durch die dann in der Brillouinzone entstehenden Elektronenlöcher wird der Kristall zum p-Halbleiter.

Die thermische Leitfähigkeit des undotierten Siliziums bei Raumtemperatur wird hauptsächlich durch Phononentransport bestimmt, der Elektronenanteil ist vernachlässigbar. Mit höheren Temperaturen nimmt die Zahl der freien Elektronen proportional zu $\exp(E_g/k_B T)$ (E_g Energielücke, k_B Boltzmann-Konstante) zu und erreicht am Schmelzpunkt Werte von ca. 10^{21} cm^{-3} (KITTEL, 1969). Dementsprechend wird die thermische Leitfähigkeit in der Schmelze vollständig durch Elektronentransport bestimmt. Der Anteil des Konvektionstransports, der bei Flüssigkeiten einen weiteren Beitrag zur Wärmeleitung liefert, ist nur gering. (Die Konvektion im flüssigen Silizium hat dagegen großen Einfluß auf die Verteilung von Fremdatomen).

Bemerkenswert ist, daß Silizium einer der wenigen bekannten Stoffe ist,

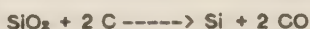
Tabelle 1.2: Physikalische Eigenschaften von Silizium (falls nicht explizit angegeben auf 300 K bezogen); nach SZE (1983)

Dichte:	bei 298 K	2.33 g cm ⁻³ (Kristall)
	bei 1685 K	2.53 g cm ⁻³ (Schmelze)
Relative Dielektrizitätskonstante:		11.9
Elektronenaffinität:		4.05 V
Energiebandlücke:		1.12 eV
Wärmekapazität:		20.01 kJ kg ⁻¹ mol ⁻¹ K ⁻¹ (Kristall bei 300 K)
		28.30 kJ kg ⁻¹ mol ⁻¹ K ⁻¹ (Schmelze bei 1685 K)
Brechungsindex:		3.42
Intrinsische Ladungsträgerkonzentration:		1.45 · 10 ¹⁰ cm ⁻³
Intrinsischer elektrischer Widerstand:		2.3 · 10 ⁵ Ω cm
Wärmeausdehnungskoeffizient (Δl/l · ΔT ⁻¹):		2.6 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Schmelzpunkt:		1685 K
Spezif. Wärme:		2.3 J K ⁻¹ g ⁻¹
Thermische Leitfähigkeit:		1.5 W cm ⁻¹ K ⁻¹ (Kristall bei 300 K)
		4.3 W cm ⁻¹ K ⁻¹ (Schmelze bei 1685 K)

dessen Dichte im festen Zustand geringer ist als in der Schmelze. Siliziumkristalle erfahren also in der Schmelze einen Auftrieb, was für das Dash-Czochralski-Zuchtverfahren eine wesentliche Hilfe ist.

1.1.4 Darstellung und Einkristallzucht von Reinstsilizium

Ausgangsmaterial für die heute in der Halbleiterindustrie verwendeten Einkristalle ist polykristallines Silizium, das über folgende Reaktionsmechanismen aus natürlich vorkommendem Quarz gewonnen wird:



Dieses metallurgische Silizium geringer Reinheit wird pulverisiert und mit HCl bei 500°C zu Trichlorsilan und Siliziumtetrachlorid umgesetzt:



Im Endprodukt beträgt das Verhältnis von Trichlorsilan (SiHCl_3) zu Siliziumtetrachlorid (SiCl_4) ca. 9:1.

Durch fraktionierte Destillation werden SiHCl_3 und SiCl_4 von ebenfalls entstehenden Halogeniden der Verunreinigungen wie z.B. AlCl_3 , FeCl_3 etc. getrennt und mit Wasserstoff zu polykristallinem Silizium höchster Reinheit reduziert:



1.1.4.1 Einkristallzucht nach dem Czochralski-Verfahren

Bei diesem erstmals 1950 von TEAL und LITTLE auf Silizium angewandten Verfahren wird eine definierte Menge Silizium in einem Kieselglastiegel auf 1412°C erhitzt, ein konischer Impfkristall von 3 mm Dicke in die Schmelze

eingetaucht und der anwachsende Kristall, der sogenannte Barren oder "Ingot", unter langsamer Drehung mit definierter Geschwindigkeit aus dem Tiegel gezogen (Fig. 1.7).

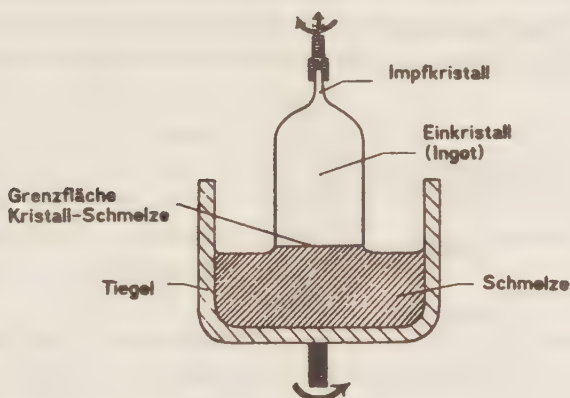


Fig. 1.7: Einkristallzucht nach dem Czochralski-Verfahren

Kristall und Tiegel werden zur Erzielung größtmöglicher Temperatursymmetrie und homogener Dotierstoffverteilung gegenläufig gedreht. Die Zucht findet unter Argon-Schutzgasatmosphäre, je nach Prozeß unter Normaldruck oder bei einem leichten Unterdruck von 5–50 mbar, statt (CHARTIER und SIBLEY, 1975).

Seit kurzem findet eine Modifikation des Czochralski-Verfahrens weite Beachtung: Setzt man die Schmelze einem vertikalen Magnetfeld von ca. 0.5 Tesla aus (OHWA et al., 1986), wird die Konvektion in der Schmelze weitgehend unterdrückt. Dies hängt mit der hohen Konzentration freier Elektronen, die bei dieser Temperatur den Wärmetransport übernehmen, zusammen. Dadurch lassen sich Siliziumeinkristalle hoher Perfektion und gleichmäßiger Verteilung der Dotierstoffe ziehen (OHWA et al., 1986, BARRACLOUGH et al., 1986, SUZUKI et al., 1986, KIM und LANGLOIS, 1986).

1.1.4.2 Einkristallzucht nach dem Zonenschmelz-Verfahren mit schwebender Schmelzzone ("Floating Zone"-Verfahren)

Ein polykristalliner Siliziumstab wird an einem Ende im hochfrequenten Wechselfeld einer Spule aufgeschmolzen. Mit der aufgeschmolzenen Zone, die aufgrund der Adhäsionskräfte am polykristallinen Stab hängt und nicht abtropft,

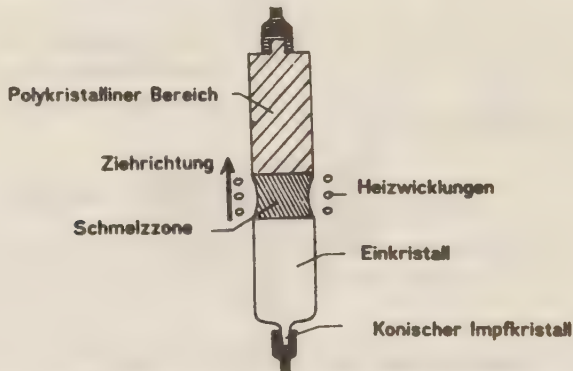


Fig. 1.8: Schematische Darstellung des Zonenschmelzverfahrens mit schwebender Schmelzzone ("Float-Zone"-Verfahren)

wird ein Einkristall der gewünschten Kristallorientierung benetzt. An der Anordnung polykristalliner Stab - Schmelzzone - Einkristall wird dann die HF-Spule entlang bewegt, wodurch der Einkristall auf Kosten des polykristallinen Materials wächst (Fig. 1.8). Ebenso wie beim Czochralski-Verfahren wird während des Prozesses der entstehende Einkristall mit einer definierten Geschwindigkeit gedreht.

1.1.4.3 Vergleich von Zonenschmelz- und Czochralski-Verfahren

Der Kontakt der Siliziumschmelze mit dem Kieselglastiegel während der Kristallzucht führt beim Czochralski-Verfahren dazu, daß Sauerstoff aus dem Tiegelmaterial bis zur maximalen Löslichkeit in den wachsenden Einkristall eingebaut wird:



Während man früher davon ausging, daß dieses auf alle Fälle ein unerwünschter, die Kristallqualität vermindender Effekt sei, scheint heute festzustehen, daß Sauerstoff in Silizium mit zunehmender Miniaturisierung die Eigenschaften mikroelektronischer Bauelemente bestimmter Technologiefamilien verbessern kann. Bei der tiegelfreien Zonenschmelz-Zucht wird der Einbau von Sauerstoff in das Silizium vollständig vermieden.

Zonengeschmolzene Siliziumkristalle lassen sich derzeit nur bis zu einem Durchmesser von ca. 4 bis 5 cm versetzungsfrei ziehen; mit dem Czochralski-Verfahren und seiner stetigen Verbesserung bis hin zum Dash-Verfahren sind versetzungsfreie Czochralski-Einkristalle bis zu Durchmessern von 20 cm herstellbar.

Zur Zeit kann dem Zonenschmelz-Verfahren für die Herstellung integrierter Schaltkreise keine wirtschaftliche Bedeutung beigemessen werden.

1.2. Sauerstoff in Siliziumeinkristallen

1.2.1 Phasendiagramm Silizium-Sauerstoff, Löslichkeit und Diffusionskonstante von Sauerstoff in Silizium

Sauerstoff bildet in Czochralski-Siliziumeinkristallen den größten Anteil der gelösten Fremdatome. Obwohl bereits 1956 von KAISER et al. nachgewiesen und seither Gegenstand intensiver Forschungen, sind Einbaumechanismus und Eigenschaften des Sauerstoffs in Silizium nicht vollständig geklärt.

Fig. 1.9 zeigt das nicht vollständig bekannte Phasendiagramm des Systems Silizium-Sauerstoff.

Dieses Phasendiagramm ist nach Angaben des Autors hypothetisch und stimmt nicht mit bekannten Arbeiten (z.B. FLÖRKE, 1967) überein. Da das Gefüge der bei einer Reaktion des Sauerstoffs mit Silizium entstehenden SiO_2 -Phase sehr stark von den Randbedingungen (Druck, Temperatur, Verunreinigungen etc.) abhängt, werden die möglichen Ausscheidungsphasen in Kap. 1.2.2.5 im Zusammen-

hang mit der Beschreibung der Temperbedingungen diskutiert.

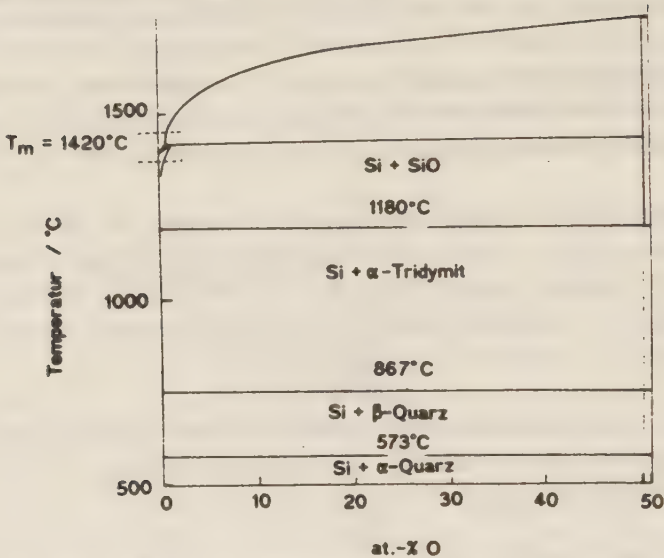


Fig. 1.9: Phasendiagramm Silizium-Sauerstoff (Ausschnitt siehe Fig. 1.10)
(Aus: OLIVIER, 1976)

Für die technische Anwendung ist das Verhalten des Sauerstoffs in der Nähe des Schmelzpunktes bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen (Fig. 1.10) von Bedeutung.

Am Schmelzpunkt (1685 K) beträgt die Löslichkeit des Sauerstoffs in der Siliziumschmelze $2.2 \cdot 10^{18} \text{ at. cm}^{-3}$ und im Kristall $3.1 \cdot 10^{18} \text{ at. cm}^{-3}$ (YATSURUGI et al., 1973, NOZAKI et al., 1970). Dies entspricht einem idealen Verteilungskoeffizienten von $K_0 = 1.4$. Mit fallender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab und beträgt bei Raumtemperatur noch ca. $1 \cdot 10^{18} \text{ at. cm}^{-3}$. Deshalb bleibt bei der Abkühlung des Kristalls Sauerstoff metastabil übersättigt im Kristall zurück und wird bei ausreichender Überschreitung und gleichzeitig genügend großer Beweglichkeit im Silizium in Form von "Siliziumoxid" ausscheiden. Fig. 1.11 zeigt die Löslichkeitskurve für Sauerstoff in festem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur.

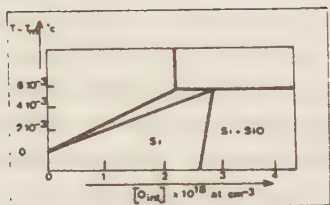
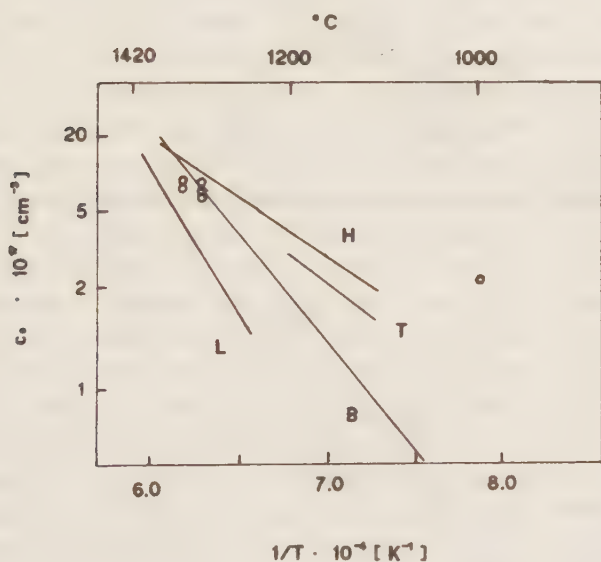


Fig. 1.10: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Silizium-Sauerstoff



H: HROSTOWSKI und KAISER (1957)
 B: BEAN und NEWMAN (1971)
 T: TAKANO und MAKI (1973)
 L: LOGAN und PETERS (1959)
 o: eigene Messungen (s. Kap. 4.1)

Fig. 1.11: Löslichkeit von Sauerstoff in Silizium als Funktion der Temperatur (Literaturangaben und eigene Messungen)

Nach Angaben von CORBETT et al. (1964) ist der im Silizium gelöste Sauerstoff interstitiell eingebaut. Dieser Auffassung wird in der bekannten Literatur gefolgt, wobei im allgemeinen auf die Veröffentlichung von CORBETT et al. (1964) Bezug genommen wird. Danach soll das gelöste Sauerstoffatom einen Platz zwischen zwei SiSi_4 -Tetraedern in $\langle 111 \rangle$ -Richtung einnehmen (Fig. 1.12). Die Diffusionskonstante des Sauerstoffs in Siliziumeinkristallen wurde von verschiedenen Autoren anhand unterschiedlicher Methoden untersucht. Die Ergebnisse sind in Fig. 1.13 dargestellt.

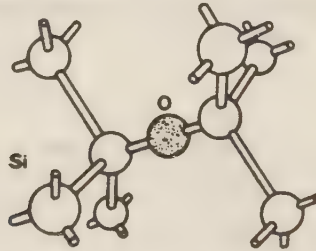


Fig. 1.12: Gelöster Sauerstoff im Siliziumgitter (nach CORBETT et al., 1964)

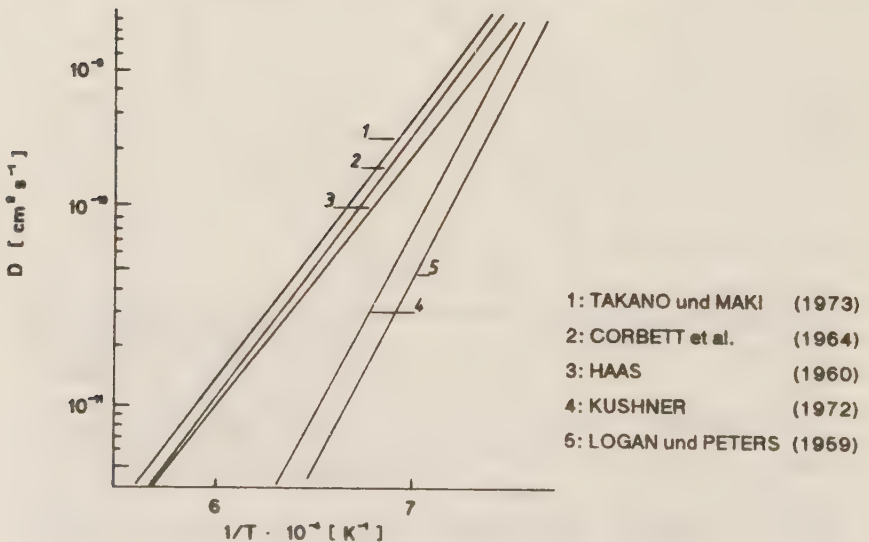


Fig. 1.13: Diffusionskonstante des Sauerstoffs

1.2.2 Ausscheidung des Sauerstoffs in Silizium in verschiedenen Temperaturbereichen

Während bestimmter, der Kristallzucht folgenden, Temperbehandlungen kann es je nach Temperatur-Zeit-Bedingungen und Übersättigung des bei der Zucht eingebauten Sauerstoffs zu Keimbildung und Wachstum von SiO_x -Präzipitaten kommen.

1.2.2.1 Temperaturbereich 300°C bis 500°C

Silizium mit interstitiell gelöstem Sauerstoff hat die Eigenschaft, nach Temperbehandlungen im Bereich von 300°C bis 500°C mit einem Maximum bei 450°C thermisch bedingte Donatoren zu bilden, deren Konzentration so stark anwachsen kann, daß ein Kristall durch eine längerdauernde Temperbehandlung den ursprünglichen Leitfähigkeitstyp von p- zu n-leitend ändern kann. Diese Defekte werden als "thermische Donatoren" bezeichnet, weil sie, ähnlich wie z.B. Phosphor, die Leitfähigkeit des Siliziums stark erhöhen. Die erhöhte Leitfähigkeit wird durch Elektronen unbekannten Ursprungs hervorgerufen, deshalb bedeutet der Name "thermischer Donator" lediglich, daß der Effekt nach einer thermischen Behandlung auftritt. Der Effekt wurde von FULLER et al. (1954) noch vor dem ersten Nachweis des Sauerstoffs in Silizium untersucht. Messungen von KAISER (1957) ergaben, daß die Geschwindigkeit der Donatorbildung mit der vierten Potenz der anfänglichen Sauerstoffkonzentration wächst; daraus wurde auf $[\text{SiO}_4]$ -Komplexe als Verursacher geschlossen. Diese Ansicht ist nicht unwidersprochen geblieben und viele Untersuchungen (GÖSELE und TAN, 1982, HELMREICH und SIRTIL, 1977, KELLER, 1984, PAJOT, 1983, NEWMAN et al., 1983, STAVOLA und SNYDER, 1981, OURMAZD et al., 1984) wurden durchgeführt, die aber bis heute kein allgemein anerkanntes Ergebnis bezüglich der stöchiometrischen und strukturellen Konfiguration brachten. Lediglich der Verursacher der Donatorbildung – Sauerstoff – steht heute fest.

Durch kurze Temperbehandlung des Siliziums bei Temperaturen zwischen 500°C und 600°C werden die thermischen Donatoren wieder zerstört. Aus diesem Grund werden nach der Kristallzucht alle Einkristalle für ca. zwei Stunden bei dieser Temperatur getempert.

1.2.2.2 Temperaturbereich 500°C bis 900°C

Analysen des Systems Silizium-Sauerstoff konzentrieren sich in neuester Zeit auf den Temperaturbereich von 500°C bis 900°C. Dies steht im Zusammenhang mit der Entdeckung, daß nach längeren Temperungen (20 – 120 h) bei 500°C bis 900°C stabile Donatoren in den Kristallen auftreten (CAZCARRA und ZUNINO, 1982), die nicht wie die oben erwähnten thermischen Donatoren durch weitere Temperbehandlung wieder zerstört werden können. In der Literatur werden diese Donatoren als "new donors"¹ bezeichnet.

Diese "neuen" Donatoren wurden mit Hochspannungs-Rasterelektronenmikroskopie (HVREM) untersucht (BOURRET et al., 1984, BOURRET, 1984, BERGHOLZ et al., 1986) und als kristalline stäbchenförmige Ausscheidungen mit einer Ausdehnung von ca. 0.8 nm x 4.3 nm identifiziert. Die lange Seite der Präzipitate ist immer in $\langle 110 \rangle$ -Richtung der Siliziumkristalle orientiert. Die durch Elektronenmikrobeugung ermittelten d-Werte dieser Ausscheidungen, die maximal einige hundert Atome enthalten können, wurden von den Autoren dahingehend gedeutet, daß es sich bei diesen Mikro'kristallen' um Coesit, die Hochdruckmodifikation von SiO_2 , handelt. BERGHOLZ et al. (1986) erwähnen zusätzlich Keatit und Hoch-Cristobalit als identifizierte Phasen, geben aber keine d-Werte an.

Zusätzlich zu den oben erwähnten Ausscheidungen wurden Strukturfehler in der Umgebung der Präzipitate gefunden, die in $\langle 113 \rangle$ -Richtung von Silizium orientiert sind und im TEM die gleichen Kontraste wie extrinsische Stapelfehler zeigen (BOURRET et al., 1984, BERGHOLZ et al., 1986). Tabelle 1.3 gibt die von BOURRET et al. (1984) gemessenen d-Werte wieder:

¹ "new donors" ist ebenso wie "thermischer Donator" ein Hilfsbegriff, der lediglich darauf hinweist, daß Donatoren unbekannten Ursprungs kürzlich entdeckt wurden.

Tabelle 1.3: d-Werte der Elektronenmikrobeugungsanalysen an stäbchenförmigen Präzipitaten in Silizium von BOURRET et al. (1984)

d_{obs}	d_{coest}	l_{obs}	l_{coest}	$(hkl)_{coest}$
6.30	6.20	gering	5	020
---	4.38			021
3.10	3.09	stark	100	040 200 *
2.80	2.76	mittel	7	220
2.20	2.18	gering	13	221

* Koinzidenz mit Silizium

Messungen der Ausscheidungsgeschwindigkeit bei 635°C (BERGHOLZ et al., 1986) ergaben, daß sich die Ausscheidungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in diesem Temperaturbereich proportional zur sechsten bis achten Potenz der anfänglichen Sauerstoffkonzentration verhält.

1.2.2.3 Temperaturbereich 900°C bis 1000°C

In Siliziumeinkristallen, die in diesem Temperaturbereich behandelt wurden, fand man plättchenförmige SiO_x -Ausscheidungen, die in {100}-Ebenen des Siliziums mit ihren Kanten in $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert lagen (TAN und TICE, 1976). Aus der Verringerung des Anteils an interstitiellem Sauerstoff im Vergleich zur Messung vor der Temperaturbehandlung wurde geschlossen, daß es sich um Ausscheidungen mit Sauerstoffanreicherungen handelt (PATEL et al., 1977, WADA et al., 1980). In Germaniumeinkristallen, in denen Ausscheidungen desselben Gefüges gefunden wurden, konnte dies durch Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) bestätigt werden (BOURRET und COLLIERE, 1982). Dort scheidet sich Sauerstoff an Stufenversetzungen in Richtung $\langle 110 \rangle$ als GeO_2 aus.

1.2.2.4 Temperaturbereich 1000°C bis 1200°C

In bei 1000°C bis 1200°C behandelten Kristallen fand man eine große Zahl polyederförmiger Präzipitate mit Kanten in {100}- und {110}-Ebenen (HROSTOWSKI und KAISER, 1959, PATEL und CHAUDHURI, 1962, PATEL und AUTHIER, 1975, MAHER et al., 1976, MAYER et al., 1976, PATEL, 1977, PATEL, 1981, SHIMURA, 1981, YONENAGA und SUMINO, 1982, AUGUSTUS, 1985).

Die Zusammensetzung und Modifikation dieser Präzipitate ist nicht völlig gesichert. SHIMURA et al. (1980), SHIMURA und TSUYA (1982) sowie SHIMURA et al. (1985) schlossen auf Grund Infrarot-spektroskopischer Analysen auf Cristobalit, während von BOURRET et al. (1984), BERGHOLZ et al. (1986), TEMPELHOFF et al. (1981), TEMPELHOFF und SPIEGELBERG (1977), und LIVINGSTONE et al. (1984) auch amorphes SiO_2 genannt wurde.

1.2.2.5 Strukturelle Parameter von Oxydausscheidungen

Gemeinsame Strukturelemente der meisten SiO_2 -Modifikationen sind $\text{SiO}_4/2$ -Tetraeder, die sich über alle Ecken zu offenen Gerüsten verbinden (z.B. FLÖRKE, 1967).

Die Si-O-Bindung hat im allgemeinen eine Länge von 1.6 Å, die Bindung ist wie die Si-Si-Bindung im Silizium ein sp^3 -Valenzhybrid. Die bekannten Modifikationen des SiO_2 sind zusammen mit den wichtigsten kristallographischen Parametern in Tabelle 1.4 aufgeführt.

Quarz, Tridymit und Cristobalit sind die Hauptmodifikationen des SiO_2 . Kieselglas ist nichtkristallines SiO_2 , ein ungeordnetes Netzwerk von über gemeinsame Ecken verknüpften $\text{SiO}_4/2$ -Tetraedern.

Kieselglas kristallisiert bei Temperaturen oberhalb 1000°C. Oberhalb 1200°C entsteht nur Cristobalit, (FLÖRKE, 1963), unterhalb dieser Temperatur entsteht neben Cristobalit gelegentlich auch etwas Quarz (FLÖRKE, 1961).

Allerdings wird bei den in der Halbleiterfertigung auftretenden Kieselgläsern im allgemeinen keine Kristallisation beobachtet. Bei unter einem Wasserdampf-

druck von 10–20 bar bei 900°C oxidierten Siliziumkristallen wurden in einer ca. 7 µm dicken Kieselglasschicht Dendriten aus fehlgeordnetem Cristobalit C_0 beobachtet (GIESE und SELBACH, unveröffentlicht). Faseriges SiO_2 wird durch Reduktion von SiO_2 mit Si, Al, C oder H zu SiO und anschließende Rückreaktion mit O_2 bei 1200°C gewonnen und ist an Luft vollkommen instabil. Eine Bildung dieser Modifikation in Silizium ist höchst unwahrscheinlich. Aus diesem Grund wird auf eine Beschreibung dieser Modifikation verzichtet.

Hoch-Cristobalit kristallisiert in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ und besteht aus $SiO_{4/2}$ -Tetraedern, die mit vier Nachbartetraedern über gemeinsame Sauerstoffecken verknüpft sind. Es ergibt sich eine Anordnung von Schichten aus 6er-Ringen von Tetraedern in UDUD-Konfiguration (U = up, D = down) in kubischer Abfolge (...ABCABC...). Denkt man sich die Atome auf den Zn- und S-Plätzen der Zinkblendestruktur durch diese Tetraeder ersetzt, so entspricht dies der Cristobalitstruktur. Die Umwandlung zwischen Hoch- und Tief-Cristobalit unter Normaldruck ist displaziv und reversibel.

Aus der Cristobalitstruktur geht die Tridymitstruktur dadurch hervor, daß die parallele kubische (k) durch eine antiparallele hexagonale (h) Stapelfolge der Tetraeder ersetzt wird; in diesem Fall kann man die Lage der Si-Tetraeder in der Einheitszelle auf die Wurtzitstruktur beziehen.

Nach FLÖRKE (1967) erlaubt die freie Drehbarkeit der Tetraeder um die verknüpfenden Sauerstoffatome und die Variabilität des Si-O-Si-Bindungswinkels die Bildung einer Vielzahl von Stapelfehlern in Cristobalit, die k-Folge geht also partiell in eine h-Folge über; es besteht somit eine große Wahrscheinlichkeit für das gemeinsame Auftreten beider Modifikationen.

Man kann sich die Hoch-Cristobalitstruktur auch aus der Diamantstruktur des Siliziums herleiten, indem man in die Mitte der Hanteln aus je zwei nächsten Si-Si-Nachbarn ein Sauerstoffatom plaziert, wobei natürlich der kürzeste Si-Si-Abstand (innerhalb der Si-O-Si-Anordnung) in Hoch-Cristobalit nicht dem der Si-Si-Bindung in der Siliziumstruktur entspricht.

Diese Konfiguration entspricht der von CORBETT et al. (1964) postulierten Angabe über die Position des interstitiellen Sauerstoffs im Silizium.

Tabelle 1.4: Übersicht über die SiO₂-Modifikationen (Nach FLÖRKE, 1967)

Name	Dichte (g cm ⁻³)	Brechungs- index	Raumgruppe gruppe	Zelldimensionen (Å)		
				a	b	c
Kieselglas	2.20	1.458	nicht- kristallin			
Hoch- Tridymit	2.27	1.470	C6/mmm	5.06	8.25	
Tief- Tridymit	2.27	1.474	C2/c	18.45	4.99	23.83
Hoch- cristobalit	2.33	1.484	Fd3m	7.12		
Tief- cristobalit	2.33	1.487	P4 ₁ 2 ₁	4.97		6.92
Keatit	2.50	1.522	P4 ₁ 2 ₁ 2	7.46		8.60
Hoch- Quarz	2.65	1.553	P6 ₃ 2	5.00		5.46
Tief- Quarz	2.65	1.544	P3 ₁ 2	4.91		5.41
Coesit	2.91	1.594	C2/c	7.14	12.37	7.14

Auf Grund der strukturellen Verwandtschaft des Cristobalits mit Silizium erscheint diese SiO₂-Modifikation als mögliche Phase der sauerstoffreichen Ausscheidungen sehr wahrscheinlich.

Falls der interstitiell gelöste Sauerstoff mit dem Silizium zu SiO_2 in der Form von Hoch-Cristobalit reagiert, entsteht eine Ausscheidung, in der der Abstand zwischen einem Silizium- und einem Sauerstoffatom nur 1.62 Å beträgt. Die strukturelle Fehlpassung zwischen Silizium-Mutterkristall und Cristobalit-Präzipitat erfordert eine Vielzahl von Versetzungen zwischen Ausscheidung und Mutterphase.

Quarz existiert in zwei polymorphen Phasen. Unterhalb von 573°C liegt bei Normaldruck die trigonale Tief-Phase (Raumgruppe $P3_121$: R-Quarz, $P3_221$: L-Quarz) vor, oberhalb die hexagonale Hoch-Phase ($P6_42$: R-Quarz, $P6_32$: L-Quarz). Die Umwandlung zwischen Tief- und Hoch-Quarz ist displaziv und reversibel.

Im Hoch-Quarz bilden dreidimensional über alle Ecken verknüpfte SiO_4 -Tetraeder schraubenförmige ---Si-O-Si--- -Ketten, die mit den dreizähligen Schraubenachsen parallel zur c-Achse verlaufen.

Quarz kristallisiert zwischen 1000°C und 1200°C aus Kieselglas und zeigt nicht wie Cristobalit die Tendenz zur Unordnung. Auf Grund der schlechten Orientierungspassung ist das Auftreten von Quarz als Präzipitat in Silizium unwahrscheinlich.

Stishovit und Coesit sind Hochdruckmodifikationen des SiO_2 . Stishovit kommt wegen seiner extremen Bildungsbedingungen nicht als Ausscheidung in Frage.

Das Auftreten von Coesit als Ausscheidung in Silizium wurde erstmals von BOURRET et al. (1984) diskutiert, ist jedoch keinesfalls gesichert. Coesit besteht aus einem Gerüst von $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraedern mit Eckenverknüpfungen, die zu 4er-Ringen und diese zu sich überkreuzenden Ketten zusammengeschlossen sind (ZOLTAI und BUEGER, 1959). Diese Modifikation entsteht bei 750°C unter einem Druck von mindestens 35 kbar.

Drücke dieser Größenordnung sind im Bereich einer Stufenversetzung in Silizium nicht ganz unwahrscheinlich. Nach einem Modell von HORNSTRA (1958) entsteht unterhalb der Versetzung ein Kanal mit pentagonaler Symmetrie, der unter einem hohen hydrostatischen Druck stehen muß.

Der Druck berechnet sich wie folgt:

$$p = \{2\mu(1+\nu)b\} / \{3\pi(1-\nu)R\}$$

ν = Poissonzahl = 0.3

R = Radius der Coesit-Phase

μ = $6.41 \cdot 10^{10}$ kg cm⁻²

b = Betrag des Burgersvektors

Für verschiedenen Burgersvektoren haben BOURRET et al. (1984) Drücke von 15 kbar bis 86 kbar errechnet, ausreichend für die Stabilisierung einer Coesit-Phase mit einem Radius kleiner 13 Å.

1.2.3 Technische Anwendung des Sauerstoffs in Silizium – intrinsisches und extrinsisches Gettern

Sauerstoff kann dazu benutzt werden, Schwermetallverunreinigungen in den Siliziumeinkristallen zu binden; dieses Phänomen wird mit dem Begriff "intrinsisches Gettern" bezeichnet, der sich aus dem Getterprozeß der Hochvakuumtechnik ableitet. Während in der Hochvakuumtechnik z.B. Titan verdampft wird und durch Verbindungsbildung unerwünschte Atome wie z.B. Sauerstoff einfängt, werden die in Silizium diffundierenden Metalle an den mit den Präzipitaten verbundenen Strukturfehlern festgehalten.

Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch, daß sich die Sauerstoffpräzipitate nur in der Tiefe der Kristallscheibe bilden, wogegen der Oberflächenbereich der Scheibe bis zu einer Tiefe von mindestens 10 µm frei von Präzipitaten und Versetzungen sein muß, damit die dort eingebrachten elektronischen Schaltstrukturen nicht zerstört werden.

Zwar gibt es zahlreiche Untersuchungen zu dieser Methode, jedoch hat sich bis heute kein einheitliches Verfahren durchgesetzt.

1.3 Bor in Siliziumeinkristallen

1.3.1 Technische Anwendung von Bor in Silizium

In der Halbleiterfertigung wird Bor hauptsächlich als Dotierstoff zur Herstellung p-leitender (Akzeptor) Bereiche in Silizium benutzt. Verschiedentlich wird Bor bereits während der Kristallzucht dem Silizium in Konzentrationen zwischen $10^{14} \text{ at. cm}^{-3}$ und $10^{17} \text{ at. cm}^{-3}$ zugefügt. Als Quelle dient in diesen Fällen Diboran (B_2H_6). Bei der Fertigung elektronischer Bauelemente erreichen die Dotierstoffkonzentrationen je nach Dotierverfahren Werte von bis zu $10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$. Bor wird in die Siliziumstruktur substitutionell eingebaut.

1.3.2 Das Zustandsdiagramm Silizium – Bor

Fig. 1.14 zeigt das nicht vollständig bekannte Phasendiagramm Silizium – Bor.

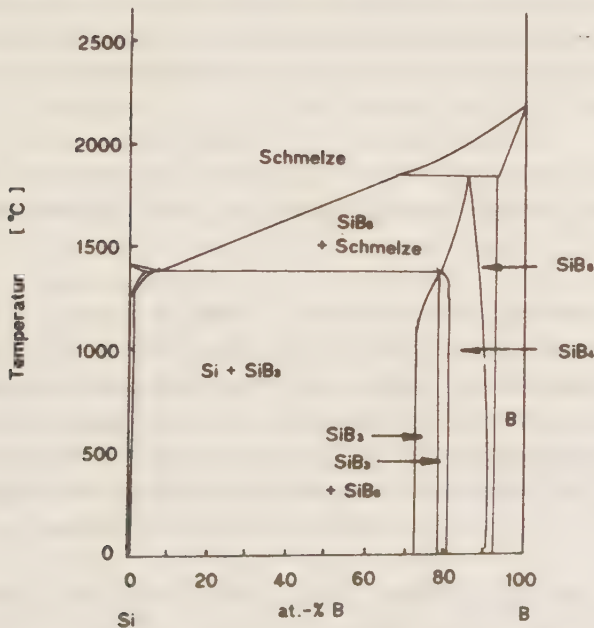


Fig. 1.14: Das Phasendiagramm Si – B (Nach: MOFFAT (1981) und ARABEI (1979))

Die Löslichkeit des Bors in Silizium beträgt bei Raumtemperatur $9 \cdot 10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$ (VICK und WHITTLE, 1969) und steigt bis zum Schmelzpunkt des Siliziums auf $3.7 \cdot 10^{21} \text{ at. cm}^{-3}$ an (ARABEI, 1979).

ARMAGLIATTO et al. (1977) geben für die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur folgende Beziehung an:

$$c_B(T) = 9.25 \cdot 10^{22} \cdot \exp(-0.73 \text{ eV/kT}) [\text{at. cm}^{-3}]$$

Oberhalb der Löslichkeitsgrenze werden auf der borreichen Seite des Systems Si-B (bis 18 at.% Bor) Ausscheidungen von SiB_3 vorausgesagt, bei größeren Borkonzentrationen findet weitere Reaktion zu SiB_4 und SiB_6 statt.

1.3.3 Herstellung bordotierter Siliziumschichten

Oblicherweise werden zur gezielten Dotierung zunächst hochdotierte dünne Filme auf der Kristalloberfläche erzeugt, aus denen dann in einem weiteren Schritt durch Hochtemperaturdiffusion die gewünschten Konzentrationsprofile im Kristall erzeugt werden.

Die hochdotierten dünnen Filme werden entweder durch Ionenimplantation oder durch Eindiffusion aus gasförmigen, flüssigen oder festen Dotierstoffquellen aufgebracht.

Bei der Ionenimplantation werden Borionen aus einer BF_3 -Quelle in einem Ionenbeschleuniger auf die Siliziumscheibe geschossen. Um die durch den Ionenbeschuss oberflächennah entstehenden Kristallstörungen auszuheilen, schließt sich ein kurzer Hochtemperaturschritt an. Die Borbelegung durch Diffusion erfolgt in abgeschlossenen Röhren aus Kieselglas bei Temperaturen von 800°C bis 1200°C . Als Dotierstoffquellen finden Gase wie B_2H_6 , Flüssigkeiten wie BBR_3 , BCl_3 und feste Quellen wie $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ oder BN Verwendung.

Diese Verfahren werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch detailliert beschrieben.

1.3.4 Borpräzipitate in Silizium

Die Dotierung des Siliziums durch Diffusion unterteilt sich im allgemeinen in zwei Schritte:

Zuerst findet eine Vorbelegung der Siliziumoberfläche mit dem Dotierstoff bei vergleichsweise geringer Temperatur (700 - 900°C) statt, auf die dann bei höherer Temperatur (1000 - 1250°C) die eigentliche Eindiffusion des Bors folgt.

Bei der Vorbelegung bildet sich auf der Oberfläche ein sogenannter borreicher Film ("BRL" = "boron rich layer") (ARMAGLIATTO et al., 1977, DITRICH und BAE, 1980, VICK und WHITTLE, 1969, ARAI et al., 1973). Diese Schicht ist in Flußsäure nicht löslich, die Oberfläche des Kristalls ist aber hydrophil. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf an der Oberfläche entstehende nichttoxische Fremdphasen, denn die polierte, pristine Oberfläche des Siliziumkristalls ist hydrophob und eine Oxidschicht mit Flußsäure leicht entfernbar. Dabei handelt es sich, entsprechend dem Zustandsdiagramm, vermutlich um Boride der Zusammensetzung SiB_3 , SiB_4 oder SiB_6 , oder einem Gemisch hieraus. Tatsächlich wurden von ARMIGLIATTO et al. (1977) nach Temperungen von 256 h Dauer in einer BBr_3 -Atmosphäre bei 900°C SiB_6 - und SiB_3 -Präzipitate identifiziert.

Bei den Dotierprozessen ist der Dampfdruck der Borkomponente im Diffusionsraum nicht unerheblich, das heißt, an der Siliziumoberfläche ist Bor das Element der höchsten Konzentration.

Bezogen auf das Phasendiagramm bedeutet dies, daß man von der borreichen Seite des Diagramms auszugehen hat, will man die an der Kristalloberfläche entstehende Phase bestimmen. Dementsprechend sollte sich mit großer Wahrscheinlichkeit SiB_6 als stabile Ausscheidung in der Siliziumoberfläche bilden. In der bekannten Literatur wird aber die Möglichkeit, daß Bor und Silizium zu Siliziumboriden reagieren, nicht in Betracht gezogen.

Auch ARMAGLIATTO et al. (1977), die Ausscheidungen von Boriden analysiert haben, nehmen an, daß diese Präzipitate erst nach langen Temperungen aus ausdiffundierenden, ursprünglich gelösten Boratomen, entstehen. Die Berück-

sichtigung des Chemismus im Temperofen läßt aber eher den Schluß zu, daß während einer Temperbehandlung in einer mit Bor gesättigten Atmosphäre, wie sie während üblicher Dotierprozesse vorliegt, Siliziumboride in der Oberfläche eines Siliziumkristalls entstehen, die dann zu Silizium und gelöstem Bor reduziert werden, wenn die Löslichkeitsgrenze für Bor in Silizium unterschritten wird.

1.3.5 Konzentrationsverteilung der Boratome in Silizium

Der Konzentrationsverlauf $c(x)$ für die Boratome im Kristall, die im Verlauf des Tempervorgangs aus der die Siliziumkristalle umgebenden Gasphase in die Kristalloberfläche eindiffundieren, wird durch das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$dc/dt = D \cdot (d^2c/dx^2)$$

D: Diffusionskoeffizient

x: Eindringtiefe

c: Bor-Konzentration

t: Zeit

Eine Lösung dieser Differentialgleichung ist die Gauß'sche Normalverteilungskurve (z.B. SCHMALZRIED, 1971):

$$c(x,t) = (s/2 (\pi Dt)^{1/2}) \cdot \exp(-x^2/4Dt)$$

s: Gesamtkonzentration

Das heißt die Borkonzentration hat ihr Maximum an der Oberfläche und fällt exponentiell mit der Tiefe ab.

Dieses Diffusionsprofil läßt sich z.B. durch Messung des elektrischen Widerstandes (s. Kap. 2.2) oder chemische Analysen (s. Kap. 2.5) bestimmen.

1.4 Problemstellung und Ziel der Kristallbeeinflussungen und Analysemethoden

Die Kristallbeeinflussungen und Analysen an den Siliziumeinkristallen dienten dem Zweck, das Ausscheidungsverhalten von Sauerstoff und Bor, sowie die dadurch hervorgerufenen Kristalldefekte hinsichtlich ihrer Art und Verteilung in den Kristallen, qualitativ und quantitativ zu erfassen.

Ein weiterer Aspekt war die Überprüfung von Annahmen über die Diffusion und Löslichkeit von Sauerstoff und Bor in Silizium. Dabei sollten auch die Wechselwirkungen zwischen Bor und Sauerstoff untereinander und mit anderen, gezielt in Siliziumkristalle eingebrachte Dotierstoffe und parasitären Metallverunreinigungen untersucht werden.

All diese Effekte spielen in der industriellen Fertigung von mikroelektronischen Halbleiterbauelementen eine grundlegende Rolle, da sie die Fertigungsausbeute in entscheidendem Maße beeinflussen. Deshalb wurden bei den nachfolgend beschriebenen experimentellen Arbeiten als Ausgangsmaterial nur Kristalle verwendet, die den hohen Anforderungen bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen hinsichtlich Reinheit und Versetzungsdichte genügten. Dementsprechend wurden alle Kristallbeeinflussungen nur mit Materialien durchgeführt, die dem Standard der modernen Halbleiterfertigung entsprachen.

Um die Einflüsse der Parameter Temperatur, Zeit und chemisches Milieu auf Keimbildungs- und Wachstumsvorgänge von Ausscheidungen zu untersuchen, wurden die einkristallinen Siliziumscheiben diversen Temperprogrammen unterzogen, wobei zum Teil gleiche Temperprogramme jeweils mit und ohne Präsenz von Dotierstoffen durchfahren wurden. Die Temperbedingungen wurden so gewählt, daß sie den Prozeßbedingungen zur Fertigung elektronischer Bauelemente weitgehend nahekamen. Darüberhinaus wurden neue Temper- und Dotierbedingungen erprobt, die im wesentlichen zu einem brauchbaren Verfahren für das intrinsische Gettern führen sollten. Im Falle der Bordotierung sollten neue Dotierverfahren charakterisiert werden.

An diesen Scheiben wurden vergleichende Untersuchungen hinsichtlich des Ausscheidungsverhaltens von Sauerstoff und Bor in Silizium, der Defektart und

-verteilung, der chemischen Verteilung der Dotierstoffe und Verunreinigungen und des Gefüges der Ausscheidungen mit einem breiten Fächer von Analysemethoden durchgeführt.

Im einzelnen galt es, folgende Parameter zu überprüfen:

- Grundcharakterisierung der durch verschiedene Temperbehandlungen erzeugten Defektstrukturen und Ausscheidungsgefüge in Zusammenhang mit Sauerstoff- und Borausscheidungen,
- Einfluß von Temperatur, Zeit und chemischem Milieu auf Defekte und Ausscheidungen,
- Einfluß von Temperatur, Zeit und chemischem Milieu auf das Ausscheidungsverhalten von zuvor gelöstem Sauerstoff,
- Überprüfung der Voraussagen über intrinsisches und extrinsisches Gettern,
- Charakterisierung und Optimierung verschiedener Verfahren zur Dotierung von Siliziumeinkristallen mit Bor sowie die
- Auswahl geeigneter Analysemethoden, die eine Charakterisierung der auftretenden Defekte und Fremdphasen erlauben.

2. Beschreibung der angewandten Analyse- und Charakterisierungsmethoden

2.1 Versetzungsatzung

Der Mechanismus der Abtragung von Kristallflächen durch geeignete Ätzlösungen entspricht der Umkehrung des Kristallwachstums. Dementsprechend kann man das Modell von STRANSKI (1928) zur Anlagerung von Bausteinen an eine Kristallfläche auch auf die Auflösung dieser Kristallfläche anwenden. Die Auflösung beginnt auf der idealen Kristalloberfläche demnach an einer Stufe, die so lange abgetragen wird, bis die Oberfläche atomar glatt ist.

Eine weitere Abtragung erfolgt erst, nachdem die Keimbildungsarbeit für die Bildung eines zweidimensionalen Lochkeims aufgebracht wurde und die Ausdehnung des Lochkeims eine kritische Größe überschritten hat.

Beschreibt man den Lochkeim schematisch durch einen Zylinder mit dem Radius r und der Höhe h , läßt sich die Gesamtbildungsenthalpie für den Keim abschätzen (Fig. 2.1). In Analogie zum Kristallwachstum besteht die Enthalpieänderung aus einem Volumen- und einem Oberflächenanteil:

$$\Delta G = - \Delta G_V + \Delta G_0$$

$$\Delta G_V = \pi r^2 h \Delta g_V$$

$$\Delta G_0 = 2\pi \sigma r h$$

Δg_V : Änderung der freien Volumenenthalpie

σ : freie Grenzflächenenthalpie

Aus der Differentiation von ΔG nach r erhält man den Wert r_k für den kritischen Radius des Lochkeims. Setzt man diesen Wert in die Gleichung für die Bildungsenthalpie ein, ergibt sich eine Formel für die Keimbildungsarbeit A_k :

$$A_k = \pi \sigma^2 h / \Delta g_V$$

Die Änderung der Keimbildungsarbeit am Durchstoßungspunkt einer Versetzungslinie (Fig. 2.1.b) enthält als zusätzlichen Term die Verzerrungsenergie ΔG_L der

Versetzung:

$$\Delta G_E = -h E(r)$$

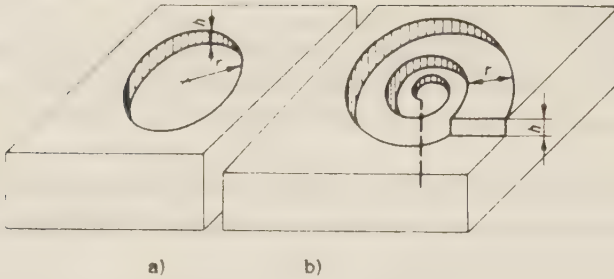


Fig. 2.1.a und 2.1.b: Zweidimensionale Lochkeimbildung: a) auf einer idealen Kristalloberfläche; b) am Ende einer Schraubenversetzung (Aus: MEYER, 1977)

$E(r)$ ist die Energie des Versetzungskerns. Für eine Schraubenversetzung gibt NABARRO (1967) folgende Beziehung für $E(r)$ an:

$$E(r) = (G_S b^2 / 4\pi) \ln(r/r_0)$$

r : Radius des Versetzungskerns

G_S : Schubmodul

b : Burgersvektor der Versetzung

Die Berechnung der Keimbildungsarbeit zeigt, daß die Bildungsenthalpie für Ätzgruben am Ende von Versetzungen gegenüber der auf einer idealen Oberfläche erniedrigt ist ($A_{X(\text{real})} < A_{X(\text{ideal})}$).

Daraus folgt, daß die Abtragungsgeschwindigkeit an den Enden von Versetzungen erhöht ist. Voraussetzung für die Wirksamkeit einer Ätzlösung ist jedoch, daß das Verhältnis der Abtragungsgeschwindigkeit senkrecht zur Kristalloberfläche (V_S) zu derjenigen parallel zur Oberfläche (V_P) ausreichend groß ($V_S/V_P \approx 10$)



Fig. 2.2: Schema der Versetzungsätzung (v_s : Abtragungsgeschwindigkeit senkrecht zur Kristalloberfläche, v_p : Abtragungsgeschwindigkeit parallel zur Kristalloberfläche) (Aus: HEIMANN, 1984)

ist. Erst wenn diese Überschreitung ausreichend ist, können sich Ätzgruben auf den Kristallflächen ausbilden, die eine Aussage über Art und Dichte der Versetzungen erlauben (Fig. 2.2).

2.1.1 Morphologie der Ätzfiguren

Die Symmetrieelemente einer Ätzfigur (Ätzgrube) auf einer Kristallfläche korrespondieren mit der Symmetrie der angeätzten Kristallfläche; d.h. die Ätzgruben auf verschiedenen Kristallflächen spiegeln die verschiedenen Punktgruppensymmetrien der betreffenden Flächen wieder.

Die Umrisse der Ätzfiguren stehen im engen Zusammenhang mit der atomaren Struktur der betreffenden Netzebene. Dicht gepackte Gitterstäbe markieren die Kanten von Ätzgruben, da die Ablösung von Atomen vom Ende einer Kette auf einer vollständigen Gitterebene die geringste Energie erfordert. Diese Vorzugsrichtungen sind die PBC-Vektoren ('periodic bond chains') der HARTMAN und PERDOC'schen Theorie (HARTMAN und PERDOC, 1955). In Analogie zu der Tatsache, daß die Morphologie eines wachsenden Kristalls durch Anzahl und Lage der PBCs bestimmt wird, wird auch die Morphologie einer Ätzgrube durch die PBC-Vektoren in der betreffenden Kristallfläche bestimmt.

In der Diamantstruktur liegen die PBC-Vektoren in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, die $\{111\}$ -Flächen mit drei koplanaren PBC-Vektoren bilden F-Flächen ebenso wie die

{100}-Flächen mit zwei koplanaren PBCs. Die {110}-Flächen enthalten nur einen PBC-Vektor und bilden somit S-Flächen.

Auf Siliziumkristallen werden im allgemeinen zwei verschiedene Typen von Ätzfiguren beobachtet: flache Gruben, die als S-Gruben (von "Saucer" = Untertasse) bezeichnet werden, zum anderen tiefe D-Gruben (D von "Dislocation" = Versetzung). Die D-Gruben entstehen an den Durchstoßpunkten von Schraubenversetzungen, die S-Gruben an den Enden von Stufenversetzungen (LANG, 1964). Nach HEIMANN (1982) bilden sich auf Silizium {111}-Flächen flache Ätzgruben an extrinsischen Stapelfehlern. Die Ränder dieser Ätzgruben sind aber nur annähernd entlang $\langle 110 \rangle$ orientiert.

Nach NABARRO (1967) und GATOS und LAVINE (1960) erzeugen nicht alle Versetzungen Ätzgruben; "alte" Versetzungen, das heißt Versetzungen, die vor einer Temperbehandlung eingebracht wurden, werden sehr viel schneller angeätzt als Versetzungen, die frisch, z.B. durch mechanische Beschädigungen, erzeugt wurden. Dies hängt mit der diffusiven und zeitaufwendigen Bildung von "Cottrell"-Wolken (COTTRELL und BILBY, 1949) um die Versetzungslinien zusammen, die aus Fremdatomen und Eigenzwischenplatzatomen bestehen. Sie werden während einer Temperbehandlung unter der wirksamen thermischen Aktivierung von den Spannungsfeldern der Versetzungen angezogen und verändern lokal das chemische Potential zugunsten einer beschleunigten Auflösung.

2.1.2 Zusammensetzung der Ätzbeizen

Die Versetzungsätzung ist ein gebräuchliches und lange erprobtes Verfahren, deshalb findet man zahlreiche Veröffentlichungen mit Rezepturen für Struktur- und Politurbeizen.

Für Silizium werden zur Versetzungsätzung im allgemeinen Modifikationen von sog. "Sirtl"-, "Wright"- oder "Secco"-Ätzlösungen (SIRTL und ADLER, 1962, WRIGHT und JENKINS, 1977, SECCO D'ARRAGONA, 1972) verwendet, die aus drei oder vier verschiedenen Komponenten bestehen.

Erste Komponente ist stets HNO_3 als Oxidationsmittel, das mit dem Silizium

nach folgender Gleichung reagiert:



Das hierbei auf der Kristalloberfläche gebildete SiO_2 wird durch HF als zweite, komplexbildende Komponente aufgelöst:



Essigsäure (CH_3COOH) wird als dritte Komponente hinzugefügt und dient als Puffer, das heißt die Abtragung wird bremsend reguliert.

Als vierte Komponente werden zum Teil Metallsalze wie CrO_3 oder Cu_2O zur Erhöhung der strukturierenden Wirkung der Ätzlösung verwendet.

Trotz der Vielzahl der Veröffentlichungen über Ätzlösungen konnten die Rezepturen für die eigenen Untersuchungen nicht unverändert übernommen werden. Zur Erzielung reproduzierbarer Resultate war es erforderlich, jeweils eine den Proben und der Fragestellung angepaßte Ätzlösung zu entwickeln. Aus mehreren Versuchen wurde schließlich folgende modifizierte Sirtl-Lösung ausgewählt:

70 ml H_2O (bidest.)

20 ml HF (40%)

10 ml HNO_3 (70%)

6.1 g CrO_3

2.2 Messung des elektrischen Schichtwiderstandes (z.B. HARTH, 1981)

Zur Analyse der Belegung der Kristalloberflächen mit Bor, dessen Tiefenverteilung, Konzentration und Homogenität, läßt sich die Messung des elektrischen Widerstandes der bordotierten Schichten verwenden. Dazu wird die in Fig. 2.3 schematisch gezeigte Meßanordnung verwendet.

Die Apparatur besteht aus vier linear angeordneten Meßspitzen im gleichen Abstand $s = 1 \text{ mm}$. In die beiden äußeren Meßspitzen wird ein konstanter Strom I

injiziert. Dieser bewirkt an den beiden mittleren Spitzen einen Spannungsabfall U , der über eine Kompensationsvorrichtung gemessen werden kann. Bei großen Querdimensionen der Halbleiterschicht und bei flachen Dotierprofilen ($x_j \ll s$) gelten die folgenden Beziehungen für den Oberflächenwiderstand:

$$R_s = (\pi / \ln 2) \cdot (U / I) = 4.53 U / I [\Omega]$$

und für den mittleren spezifischen Widerstand R der Schicht von der Dicke x_j :

$$R = R_s \cdot x_j [\Omega \text{ cm}]$$

Die Konzentration N des Bors in der diffusionsbeladenen Schicht hängt mit dem elektrischen Widerstand R folgendermaßen zusammen:

$$N = e \cdot \mu / R$$

$e \equiv$ Elementarladung ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$)

$\mu \equiv$ Beweglichkeit der Ladungsträger (Elektronen oder Löcher)

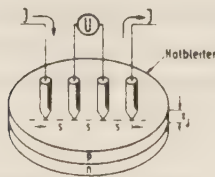


Fig. 2.3: Vierspitzenmeßmethode zur Bestimmung des elektrischen Oberflächenwiderstandes (Aus: HARTH, 1981)

Das bedeutet, daß sich durch orts aufgelöste Messung des elektrischen Widerstandes einer bordotierten Schicht die Homogenität der Borverteilung in dieser Schicht bestimmen läßt.

2.3 Röntgentopographie (z.B. KLAPPER, 1975)

Die Röntgentopographie gestattet die Abbildung von Defekten im Innern großer

Kristallplatten, ohne diese oder die untersuchten Defekte zu beeinflussen. Sie ist somit die ideale Methode zur Untersuchung des Gefüges in relativ großen Einkristallen mit geringer Defektkonzentration. Genau diese Situation liegt im Falle der in der Halbleiterfertigung eingesetzten einkristallinen Siliziumscheiben vor.

2.3.1 Translationstopographie

Die röntgentopographischen Untersuchungen innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden nach dem Lang-Verfahren durchgeführt. Fig. 2.4 gibt schematisch die Meßkonfiguration wieder.

Bei diesem Verfahren wird die von einem Punktfokus ausgehende Röntgenstrahlung zu einem schmalen Bündel ausgeblendet und so auf die Kristallplatte geleitet, daß die charakteristische $K_{\alpha 1}$ -Linie der verwendeten Strahlung an einer geeigneten Netzebenenschar reflektiert wird. Der abgebeugte Strahl belichtet einen Film. Zwischen Kristall und Film wird eine Blende B so justiert, daß nur der reflektierte Strahl hindurchgelassen wird. Auf diese Weise wird nur ein

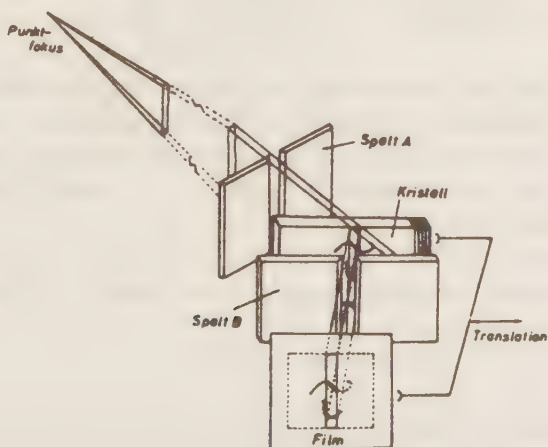


Fig. 2.4: Verfahren der röntgentopographischen Abbildung nach LANG (1959)
(Aus: KLAPPER, 1975)

schmaler Streifen der Kristallplatte (0.1 bis 0.5 mm breit) auf den Film abgebildet.

Um einen größeren Bereich oder gar die ganze Kristallplatte abzubilden, werden Kristall und Film – beide starr miteinander verbunden – bei feststehender Blende gegenüber dem Primärstrahl translatiert. Der Film registriert die integrale reflektierte Intensität, die durch die im Kristall befindlichen ein- oder mehrdimensionalen Strukturfehler oder Netzebenendeformationen beeinflusst wird. Diese Defekte bewirken auf dem Film eine lokal veränderte Schwärzung. Bei geringer Absorption werden z.B. Versetzungen durch den sogenannten Extinktionskontrast, einer lokalen Erhöhung der integralen Intensität, sichtbar; sie erscheinen auf dem Film als Linien erhöhter Schwärzung. Der Extinktionskontrast wird durch das weitläufige Deformationsfeld der Defekte hervorgerufen.

Punktdefekte erzeugen im allgemeinen kein genügend weitreichendes Deformationsfeld, um mit der Röntgentopographie direkt abgebildet werden zu können. Jedoch erzeugen Punktdefekte in hoher, lokal variabler Konzentration lokale Veränderungen der Gitterkonstanten. Diese meist sehr schwachen Gitterdeformationen können teilweise bei Verwendung von Reflexen mit kleiner Strukturamplitude sichtbar gemacht werden.

Demgegenüber erzeugen Liniendefekte – also Versetzungen – sowie Flächendefekte – vor allem Stapelfehler, Zwillingsgrenzen, Wachstumsstreifungen und Wachstumssektorengrenzen – einen starken Kontrast in den Röntgentopogrammen und lassen sich unter der Voraussetzung einer nicht zu hohen Defektdichte in idealer Weise sichtbar machen.

Auch Volumendefekte wie Ausscheidungen oder Einschlüsse sind im Röntgentopogramm eindeutig identifizierbar.

2.3.2 Sektionstopographie

Bei dieser Aufnahmetechnik trifft ein scharf ausgeblendeter Röntgenstrahl (Spaltbreite 1/100 mm), dessen Breite klein ist gegen die Dimension des

Bormann-Dreiecks, dessen Winkelbreite jedoch noch die Anregung der Wellenfelder des gesamten Interferenzbereiches gestattet, unter dem Braggwinkel Θ_0 auf die Netzebenen des Kristalls. Die Flächen maximaler reflektierter Intensität sind Hyperbelzylinder. Das Bormann-Dreieck ist der Bereich der kohärenten Überlagerung der auf den Kristall in einem Punkt auftreffenden Wellen der Röntgenstrahlung und umschließt den Bereich maximaler reflektierter Intensität. Der reflektierte Strahl (Breite $b = 2d \cdot \sin \Theta_0$, d =Dicke des Kristalls) gibt die Intensitätsverteilung im Bormann-Dreieck an der Rückseite des Kristalls wieder. Ist der reflektierende Kristall eine planparallele Platte, so erscheinen die Hyperbelzylinder maximaler Intensität auf dem Film als parallele, symmetrisch zur Mitte der Sektionsaufnahme liegende und zum Rand sich häufende dunkle Streifen (Fig. 2.5). Bei einem keilförmigen Kristall zeigen sich auf dem Film Hyperbeln, deren Asymptoten die Ränder der Sektionsaufnahme sind.

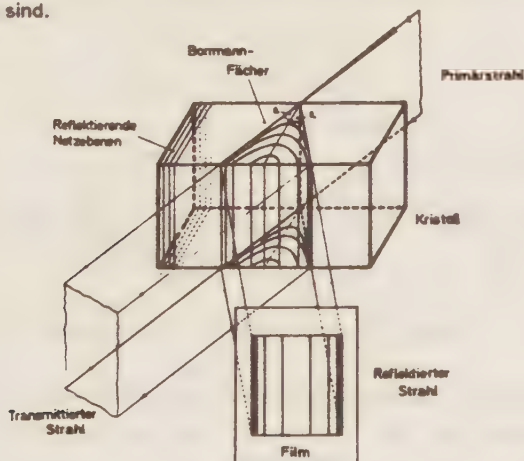


Fig. 2.5: Bildentstehung bei der Sektionstopographie (nach KLAPPER, 1970)

2.4 Infrarotspektroskopie (z.B. IBACH und LÖTH, 1981)

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der frequenzabhängigen Absorption eines Lichtstrahls in einem durchstrahlten Medium, die durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben wird:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

I_0 ≡ Intensität des einfallenden Strahls

x ≡ Dicke des durchstrahlten Materials

μ ≡ frequenz- und materialabhängiger Absorptionskoeffizient

Die Infrarotspektroskopie verwendet als Strahlungsquelle einen thermischen Strahler. Die emittierten Strahlen werden durch ein Beugungsgitter nach Wellenlängen selektiert und die absorbierte Strahlung in einem Detektor unmittelbar gemessen (Fig. 2.6). Die Messung findet nach Möglichkeit bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs statt, da die Intensität der thermischen Strahlung bei höheren Temperaturen höher sein kann als die Intensität eines Meßsignals.

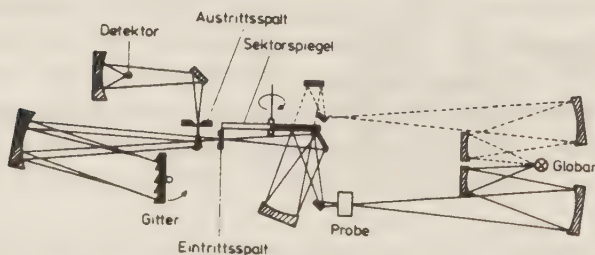


Fig. 2.6: Meßprinzip der IR-Spektroskopie (Aus: IBACH und LÜTH, 1981)

2.4.1 Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie)

(z.B. IBACH, LÜTH, 1981)

Das Meßprinzip bei der Fouriertransformierten Infrarotspektroskopie (FTIR) beruht ebenso wie bei der konventionellen Infrarotspektroskopie auf der frequenzabhängigen Absorption von IR-Strahlen in einem durchstrahlten Medium.

Der Unterschied zum konventionellen Verfahren beruht auf der Verwendung eines HeNe-Lasers als Referenzstrahlungsquelle sowie eines Michelson-Interferometers

im Analyseteil des Gerätes (Fig. 2.7).

Durch die Verwendung des Interferometers wird im Detektor anstelle des direkten Spektrums $I(\nu)$ das Fourier-Spektrum $I(x)$ des absorbierten Strahls gemessen. Das Spektrum $I(x)$ wird durch eine Fourier-Transformation in das Spektrum $I(\nu)$ überführt, das heißt, durch die Fourier-Transformation erfolgt der Übergang vom Ortsraum in den Wellenraum. Im Vergleich zum konventionellen IR-Spektrometer erlaubt die hohe Intensität der Infrarotquelle die Durchstrahlung von Proben größerer Dicke.

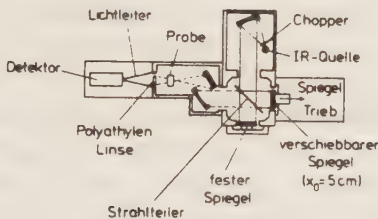


Fig. 2.7: Meßprinzip der FTIR-Spektroskopie (nach IBACH und LOTH, 1981)

2.4.2 Messung des Anteils an interstitiell gelöstem Sauerstoff

Die seit kurzer Zeit verfügbaren automatisierten FTIR-Spektrometer lassen sich nicht nur zur Aufzeichnung des IR-Spektrums eines Siliziumkristalls verwenden. Diese Spektrometer sind in der Lage, die Intensität der 1106 cm^{-1} Linie des Silizium-Spektrums rechnerisch auszuwerten. Die Messung der Intensität dieser Linie erlaubt die Bestimmung des Anteils an interstitiell gelöstem Sauerstoff mit einer Genauigkeit von $\pm 1\text{ ppm}$.

Zwischen dem Absorptionskoeffizienten bei 1106 cm^{-1} und dem Gehalt an gelöstem Sauerstoff in einem Siliziumkristall besteht ein einfacher Zusammenhang:

$$[O_i] = \Gamma \cdot \mu$$

$[O_i]$ – Konzentration an gelöstem Sauerstoff
 Γ – Eichfaktor
 μ – Absorptionskoeffizient (KAISER und KECK, 1957)

Nach DIN beträgt der Wert für Γ $2.45 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Je nach chemischer Analyse-
methode, die zur Eichung dieses Verfahrens eingesetzt wird sowie durch Oberflä-
chenbeschaffenheiten von Proben und Referenzproben, schwanken die Angaben für
 Γ zwischen $1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und $4.81 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (STALLHOFER, 1985). Das bedeutet,
daß der absolute Fehler dieses Messverfahrens bei über 100% liegen kann. Bei
Festlegung des angewandten Eichverfahrens kann man jedoch sehr gut reprodu-
zierbare Ergebnisse mit einem relativen Fehler von weniger als 5% erhalten.
Dies zeigt, daß die Messung nur Sinn macht, wenn sie gegen ein Referenzspek-
trum vorgenommen wird.

Ein weiteres Problem stellt die Überlappung der dem gelösten Sauerstoff
zugeordneten Absorptionsbande (1106 cm^{-1}) mit der SiO_2 -Absorptionsbande bei
 1120 cm^{-1} , die durch präzipitierten Sauerstoff in oder Kieselglasschichten auf
Siliziumkristallen hervorgerufen wird, dar. Es zeigt sich jedoch, daß das
Maximum der SiO_2 -Absorptionsbande für kleine Mengen an ausgeschiedenem Sauer-
stoff gegen eine Wellenzahl von 1030 cm^{-1} konvergiert, wodurch diese Bande von
der des gelösten Sauerstoffs separierbar wird (HABERLE, 1977, HU, 1980). Bei
großen Anteilen ausgeschiedenen Sauerstoffs kann jedoch die Breite der SiO_2 -
Bande so groß werden, daß die Meßresultate für die Konzentrationsbestimmung
des gelösten Sauerstoffs erheblich verfälscht werden (LIVINGSTONE et al.,
1984).

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Bestimmungen der Konzentration von
gelöst vorliegendem Sauerstoff mit einem FTIR-Spektrometer wie folgt vorgenom-
men:

1. Messung der Untergrundstrahlung
2. Messung der Höhe der Absorptionsbande bei 1106 cm^{-1} mit einer
Auflösung von $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ unter Abzug der Untergrundstrahlung
3. Subtraktion der 1106 cm^{-1} -Absorption des sauerstofffreien Refe-
renzkristalls (Float-Zone gezüchtet) von der 1106 cm^{-1} -Absorp-
tion des Probenkristalls

Aus dem Differenzwert wurde der Absorptionskoeffizient μ bestimmt und unter
Verwendung des Eichfaktors Γ der Sauerstoffgehalt $[\text{O}_i]$ berechnet.

2.5 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) (z.B. WOLF und TAUBER, 1987)

Bei dieser Methode werden Ionenstrahlen mit Energien zwischen 1 und 30 keV auf die Probenoberfläche geschossen; die dadurch aus der Oberfläche einer Probe herausgeschlagenen positiv oder negativ geladenen Sekundärionen werden in einem Massenspektrometer nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/e) separiert und in einem Sekundärionendetektor registriert.

Das Ionenbombardement führt zu billardkugelähnlichen Zusammenstößen der Ionen mit den Atomen der Probenoberfläche, so daß letztere herausgeschlagen werden. Ein Teil dieser Atome verläßt während dieses Energieübertragungsprozesses die Probe als positiv oder negativ geladene Ionen. Über 90% dieser Sekundärionen stammen aus den oberen zwei Atomlagen der Probe.

Durch den Ionenbeschuß werden kontinuierlich Atome aus der Oberfläche entfernt, d.h. die Analyseoberfläche wandert als Funktion der Sputterzeit in die zu analysierende Probe. Durch zeitliche Aufnahme des Sekundärionensignals kann man somit bei bekannter Sputterrate Konzentrationsprofile aufnehmen. Bei typischen Sputterraten von $2 - 5 \text{ A s}^{-1}$ und Zeitkonstanten von 10 s ergeben sich vertikale Auflösungen von 20 - 50 Å. Die laterale Auflösung dieses Verfahrens liegt bei etwa 200 - 400 µm. Um elektropositive Elemente (z.B. B, Na, Al) zu analysieren verwendet man Sauerstoffionen (O_2^+), für elektronegative Elemente oder Elemente mit hohen Elektronenaffinitäten (z.B. O, C, As) verwendet man einen Cs^- -Ionenstrahl.

Die Nachweisgrenzen für einige Elemente in Siliziummatrix betragen:

B	0.0002	ppm
As	0.01	ppm
P	0.1	ppm
O	2	ppm
H	100	ppm

2.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie, kurz TEM, ist in der Lage, Strukturen und strukturelle Defekte mit hoher Auflösung abzubilden und zu analysieren. Für weitere Darstellungen wird auf die Literatur verwiesen (z.B. HORNBÖGEN, 1971).

2.7 Rasterelektronenmikroskopie und Elektronen-Mikrosonde (z.B. SZE, 1983)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) ermöglicht auf Grund der kurzen Wellenlänge der Elektronen eine wesentlich bessere Auflösung von kleinen Oberflächenstrukturen als ein Lichtmikroskop. Allerdings ist es im Gegensatz zur Lichtmikroskopie auch an transparenten Stoffen kein Durchstrahlungsverfahren. Mit den meisten REM ist der gleichzeitige Betrieb einer Elektronen-Mikrosonde (EMS) möglich, in der die durch die in der Probe abgebremsten Elektronen hoher Energie entstehenden Röntgenstrahlen nach ihrer Energie oder Wellenlänge analysiert werden können. Durch die Auswertung der für jedes Element charakteristischen Röntgenstrahlung ist eine qualitative und in vielen Fällen auch quantitative Analyse von mikroskopisch verteilten Phasen (z.B. Ausscheidungen) möglich.

2.8 Elektronenspinresonanz (ESR) (z.B. WEDLER, 1982)

Die Elektronenspinresonanz beruht auf der Wechselwirkung des Elektronenspins mit einem externen Magnetfeld.

Dem um seine Achse rotierenden Elektron ist ein magnetisches Spinmoment m_s zuzuordnen, das zu einer Orientierung im Magnetfeld führt. Wird ein Elektron mit seinem Eigendrehimpuls in ein Magnetfeld B gebracht (z-Richtung), so kann sich der Elektronenspin nur so einstellen, daß seine z-Komponente einen der Werte

$$|s_z| = h |m_s| \quad (h: \text{Plancksche Konstante})$$

einnimmt, wobei m_s die Werte $\pm s = \pm \frac{1}{2}$ annehmen kann.

Die magnetischen Momente des Elektrons in Richtung des Magnetfeldes betragen dann

$$|m_{sz}| = |-g_e \mu_B m_s|$$

$g_e \equiv$ Landé-Faktor (≈ 2.0)

$\mu_B \equiv$ Bohr'sches Magneton

Die potentielle Energie E eines magnetischen Dipols mit dem magnetischen Moment m_z (in Richtung des Feldes B) beträgt:

$$E = -m_z B$$

Auf das Elektron übertragen erhält man analog

$$E = g_e \mu_B m_s B$$

Es ergibt sich für die beiden Spinquantenzahlen $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ somit eine Aufspaltung in die Energiezustände

$$E_{+s} = +\frac{1}{2} g_e \mu_B B \quad \text{und}$$

$$E_{-s} = -\frac{1}{2} g_e \mu_B B$$

Die durch das Magnetfeld bewirkte Aufspaltung beträgt somit:

$$\Delta E = g_e \mu_B B$$

Durch Einstrahlen geeigneter Mikrowellenenergie werden Übergänge zwischen den aufgespaltenen Niveaus induziert. Entspricht die Energie des eingestrahlten Wechselfeldes der Energiedifferenz zwischen zwei Spin-Einstellungen, $\Delta E = g_e \mu_B B$, tritt Resonanz ein, d.h. ein Teil der eingestrahlten Leistung wird absorbiert.

Um diese Resonanzbedingung aufzusuchen, kann entweder bei fester Magnetfeldstärke die Frequenz ν oder bei konstanter Frequenz das Magnetfeld B variiert werden; gewöhnlich wählt man letztere Methode.

Vielfach wird mit einer magnetischen Flußdichte von 0.34 T gearbeitet. Dann benötigt man zum Anregen der Spins ein Wechselfeld mit einer Frequenz von 9.5 GHz, entsprechend einer Wellenlänge von 3 cm. Derartige Mikrowellen lassen sich mit einem Klystron erzeugen und über Hohlrohre in einen Hohlraumresonator leiten, in dem sich die Probe befindet. Die Absorption wird in einem Detektor gemessen, verstärkt und im allgemeinen als erste Ableitung des Absorptionssignals registriert.

Da nach dem Pauli-Prinzip im Fall gepaarter Elektronen die betrachteten Übergänge verboten sind, kommen für ESR-Untersuchungen nur Substanzen mit ungepaarten Elektronen, also paramagnetische Stoffe bzw. paramagnetische Defekte in Frage. In Festkörpern lassen sich mit der ESR paramagnetische Störstellen in Kristallen bezüglich ihrer Struktur untersuchen.

3. Beschreibung der Proben, der angewandten Methoden zur Probenpräparation und der Verfahren zur physikalisch-chemischen Beeinflussung

3.1 Probenmaterial

Für die experimentellen Arbeiten wurden nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtete Einkristalle der Fa. Wacker Chemitronic verwendet (Herstellerspezifikation gemäß Tabelle 3.1). Die Kristalle sind nach Herstellerangaben nach der Zucht folgender Behandlung unterzogen worden:

- Temperung für 2 h bei 590°C zur Zerstörung vorhandener thermischer Donatoren
- Sägen der Kristalle in 625 µm dicke Scheiben (sog. "Wafer")
- Läppen und Polieren zur Herstellung versetzungsfreier Oberflächen

Tabelle 3.1: Spezifikation des Basismaterials

Kristalltyp:	Siliziumeinkristall
Zuchtverfahren:	Czochralski (in Argonatmosphäre)
Hersteller:	Wacker Chemitronic
Kristallorientierung:	{111} ± 0.5°
Maximale Versetzungsdichte:	10 ³ cm ⁻²
Spezifischer elektrischer	
Widerstand:	5–30 Ω cm
Kohlenstoffgehalt:	< 1 · 10 ¹⁶ at. cm ⁻³
Sauerstoffgehalt:	1.5 – 1.8 · 10 ¹⁸ at. cm ⁻³

Sämtliche Proben, ihre Grundcharakterisierung und die applizierten Temperbehandlungen sind in den Tabellen 3.2 a) und b) zusammenfassend dargestellt.

Als sauerstofffreies Referenzmaterial wurden zusätzlich mit dem Zonenschmelzverfahren gezogene Einkristalle von 2.5 cm Durchmesser und einer Dicke von 500 µm eingesetzt, deren Oberfläche ebenfalls parallel zu {111} orientiert war (Probe F1).

Tabelle 3.2: Beschreibung der verwendeten Proben und der applizierten Temperbehandlungen

a) System Si-O (Vordotierung während der Zucht: 10^{14} at. cm^{-3} Bor)

Proben- bezeichnung	Behandlungs- temperatur	Temperaturzeit	Anmerkung
O0	-	-	unbehandelt
O1-O12	600°C	3 h bis 12 h	
O13-O24	750°C	3 h bis 12 h	
O25	1250°C	12 h	
O26-O29	1320°C	24 h	
O30	1000°C	12 h	
O31/O31A	750-1000°C	12-12(-24) h	Probe O31A wurde zusätzlich für weitere 24h bei 1000°C getempert
O32	1320-750- 1000°C	0.25-12-10 h	
O33	1320-750°C	0.25-28 h	
O34	1320-1000°C	0.25-10 h	
O35-O39	635°C	72 h	Vordotierung 10^{14} at. cm^{-3} Phosphor
O40-O42	1320°C	1 min	Aufheiz-/Abkühlgeschw.: 100°C/s
O43-O44	1350°C	1 min	wie O40-O42

b) System Si-B (Vordotierung während der Zucht: 10^{14} at. cm^{-3} Phosphor)

Probenname	Dotierverfahren	Anmerkung
B1-B5	Ionenimplantation	
B6-B13	Sol-Gel-Technik	
B14-B18	BBr ₃ -Diffusion	
B14F-B18F	BBr ₃ -Diffusion	Vergleichsproben für Röntgentopographie
B19, B20	Standard BN-Diff.	
B20F	Standard BN-Diff.	Vergleichsprobe für Röntgentopographie
B21, B22	H ₂ -Prozeß	
B21F	H ₂ -Prozeß	Vergleichsprobe für Röntgentopographie

3.2 Präparation und physikalisch-chemische Beeinflussung der Proben

Die Probenpräparation erfolgte stets nur in Reinräumen mit hochreinen Prozeß-chemikalien und in reinsten Behältern.

3.2.1 Probenvorbereitung

Vor allen Versuchen wurde allen Proben auf der nicht polierten Rückseite mit einem Diamanten eine Nummer eingeritzt. Darauf folgte eine Reinigungsprozedur, die aus folgenden Schritten bestand:

1. Reinigung der Probenoberfläche von organischen Rückständen für 10 min in konz. H_2SO_4 bei 70°C .
2. Spülen der Kristalle mit destilliertem Wasser. Die Kontrolle der Reinigung erfolgte über die Messung des elektrischen Widerstandes des Wassers. Bei Erreichen eines spezifischen Widerstandes von $10^8 \Omega \text{ cm}$ wurde der Spülvorgang beendet.
3. Trocknen der Kristalle in einer Spülschleuder. Hierbei wurden die Kristallscheiben unter Rotation um die Probennormale mit ca. 60 min^{-1} zunächst erneut mit destilliertem Wasser gespült und anschließend bei ca. 1500 min^{-1} unter Spülung mit getrocknetem N_2 trockengeschleudert.
4. Aktivierung der Probenoberfläche durch Ätzen des Materials in 25%iger HF für 10 min.
5. Wiederholung der Schritte 2. und 3..

3.2.2 Beschreibung der Temperöfen

3.2.2.1 Temperöfen mit konventioneller Heizmethode

Für die thermische Behandlung der Proben wurden Temperöfen eingesetzt, deren

Temperaturregelung ebenso wie die Regelung der Prozeßgase im Ofen durch einen programmierbaren Prozeßrechner erfolgte. Die Temperöfen waren mit computergesteuerten Gasflußreglern und -ventilen versehen, die eine exakte Dosierung der zugeführten Prozeßchemikalien gestatteten. In diesen Öfen konnten Siliziumkristalle mit einem Durchmesser von bis zu 15 cm in einer definierten Gasatmosphäre getempert werden.

Die drei Kanthal-Heizwicklungen des Ofens umgeben den Prozeßraum, welcher aus einem Kieselglasrohr von 2 m Länge bei einem Durchmesser von 18 cm gebildet wird.

Das Kieselglas-Rohr ist am hinteren Ende bis auf einen Gaseinlaßstutzen halbkugelförmig verschlossen. Die drei Heizwicklungen werden über drei unabhängige Pt/PtRh-Thermoelemente kontrolliert. Diese drei Thermoelemente befinden sich oberhalb des Rohres in einem Abstand von 30 cm zueinander und von ca. 1 cm zu der äußeren Rohroberfläche. Kongruent zu diesen Thermoelementen in den drei Wicklungen befindet sich innerhalb des Rohres das hermetisch von der Ofenatmosphäre getrennte Kieselglasrohr mit drei weiteren Pt/PtRh-Thermoelementen, welche den äußeren Thermoelementen direkt gegenüberliegen. Mit dieser Drei-Zonen Anordnung läßt sich nun ein flaches Temperaturprofil mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ im Rohr auf einer Länge von ca. 80 cm bis 100 cm mit einem Prozeßrechner einstellen und regeln. Der Prozeßrechner übernimmt gleichzeitig die Steuerung der Gasflüsse.

Die Gasflüsse werden durch digitale Massenflußregler über elektrisch ansteuerbare Ventile ein- oder ausgeschaltet und vom Prozeßrechner mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ geregelt. Als Prozeßgase wurden N_2 , O_2 und H_2 verwendet.

Die Siliziumscheiben wurden auf Trägerbooten aus Kieselglas in den Ofen eingesetzt, die aus vier ca. 20 cm langen Platten aus Kieselglas bestehen. In die Kieselglasplatten befinden sich in einem Abstand von 3.4 mm Schlitzlöcher von ca. 0.7 mm Breite und 2 mm Tiefe. In diese Boote wurden die Siliziumscheiben vor Prozeßbeginn senkrecht eingesetzt. Die Siliziumscheiben zeigten mit der polierten Seite in Richtung des Gaseinlasses.

3.2.2.2 Temperverfahren mit schneller Aufheiz- und Abkühlcharakteristik ("Rapid Thermal Processing" RTP)

In den letzten Jahren wurden diverse Verfahren zur schnellen Aufheizung und Abkühlung von Si-Einkristallen entwickelt, die vor allem zum Ausheilen von prozeßinduzierten Kristalldefekten benutzt werden. Diese Verfahren werden unter der Kurzbezeichnung RTP-Verfahren ("RTP" = Abk. für "Rapid Thermal Processing") zusammengefaßt.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Temperbehandlungen zur Analyse des Ausscheidungsverhaltens von Sauerstoff mit einem RTP-Verfahren durchgeführt. Dafür wurde ein RTP-Ofen der Fa. AG Associates (Modell Heatpulse 2101) verwendet, welcher wie folgt aufgebaut ist:

In einer Prozeßkammer aus Kieselglas liegt die einkristalline Siliziumscheibe auf einem Kieselglaträger und wird durch zwei parallel ober- und unterhalb liegende Bänke aus jeweils acht Wolframlampen von je 1 kW Leistung durch Strahlungswärme aufgeheizt. Die Lampen sind von einer Goldfolie als Reflektor umgeben. Die Probenkammer unterliegt außen einer ständigen Wasserkühlung. Durch diese Anordnung lassen sich Aufheizgeschwindigkeiten zwischen $25^{\circ}\text{C s}^{-1}$ und $350^{\circ}\text{C s}^{-1}$ und Abkühlgeschwindigkeiten zwischen $10^{\circ}\text{C s}^{-1}$ und $100^{\circ}\text{C s}^{-1}$ erreichen. Die höchste über längere Zeit konstant einstellbare Temperatur beträgt dabei 1200°C , kurzzeitig (d.h. für wenige Minuten) lassen sich Temperaturen bis 1400°C erreichen. Die Temperatur der Probe kann je nach Probenart (Reflexionsverhalten der Oberfläche) und Temperaturbereich über ein Thermoelement oder pyrometrisch gemessen werden. Der Prozeßraum kann während des Tempervorganges mit Stickstoff gespült werden.

3.2.3. Probendünnung für die TEM-Analyse

Ätzlösungen zur chemischen Politur wie z.B. die CP4-Lösung (BOGENSCHÜTZ, 1967) eignen sich prinzipiell zur Probendünnung. Die CP4-Lösung besteht aus 5 Teilen Salpetersäure, 3 Teilen Flußsäure, 3 Teilen Essigsäure sowie 0.06 Vol% Brom. Nachteilig wirken sich bei solchen Lösungen jedoch die niedrigen Abtragungsgeschwindigkeiten von maximal einigen μm pro min aus. In dieser Arbeit waren

Schichten von ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ Dicke in der Probenoberfläche zu untersuchen und diese Schichten mußten durch die lokale Entfernung des ca. $600\text{ }\mu\text{m}$ dicken Substrats freigelegt werden. Ionenstrahlätzverfahren kamen wegen der mangelnden Selektivität der Methode nicht in Frage.

Für die Fragestellung dieser Arbeit wurde deshalb eine Ätzlösung verwendet, bei der, nach einem Vorschlag von KLAAR (1984), die Essigsäure durch Schwefelsäure ersetzt wird. Läßt man auch das Brom weg, so erhält man eine Lösung, die sehr heftig mit Silizium reagiert und den Kristall mit einer Geschwindigkeit von ca. $100\text{ }\mu\text{m min}^{-1}$ abträgt. Diese Ätzlösung ruft durch die starke Blasenbildung schon nach kurzer Zeit eine gleichmäßig rauhe Siliziumoberfläche mit dicht aneinander gereihten Ätzgruben hervor (Fig. 3.1).

Die Form und Abmessung der Ätzgruben mit einem Durchmesser von ca. $5\text{ }\mu\text{m}$ und einer Tiefe von ca. $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ ermöglichen die gleichzeitige Dünnung an vielen Stellen einer Probe, von denen einige ausreichend dünn für die TEM-Analyse sind. Nach HORNBÖGEN (1971) beträgt die maximale durchstrahlbare Dicke einer Siliziumfolie 500 nm .

Für die Analysen im TEM wurden von den Proben ca. 1 cm^2 große Bruchstücke mit einem Diamanten abgetrennt und in Flußsäure und destilliertem Wasser gereinigt. Geschmolzenes Pizein wurde auf eine Teflonplatte einer Größe von ca. 10 cm^2 getropft und das Kristallbruchstück mit der polierten Vorderseite auf das flüssige Pizein gelegt. Beim Erstarren des Pizeins wurde die Probe auf diese Weise fixiert und maskiert, da Pizein nicht mit der verwendeten Ätzlösung reagiert. Die Teflonhalter mit den Proben wurden in die Ätzlösung gehängt, die sofort mit dem Silizium unter heftiger Blasenbildung reagierte. An der Kante der Probe war die Abtragungsgeschwindigkeit größer, so daß der Rand der Probe während des Ätzens abflachte. Nachdem sich die Dicke der Probe ausreichend verringert hatte, wurde der Ätzzvorgang in destilliertem Wasser unterbrochen, die Probe wurde gespült und mit Druckluft getrocknet. Das Pizein wurde durch Spülen der Probe in heißem Aceton und Trichlorethan entfernt, die Probe anschließend durch Ätzen in konz. HF und Spülen in destilliertem Wasser gereinigt.

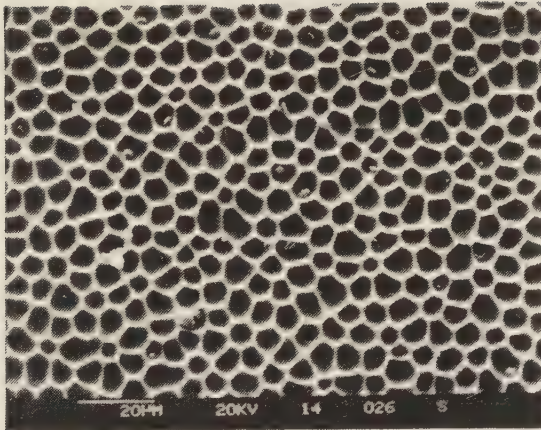


Fig. 3.1: REM-Aufnahme der Ätzgrubenverteilung auf einer parallel zur (111) orientierten Si-Einkristallfläche, vorbereitet zur TEM Analyse

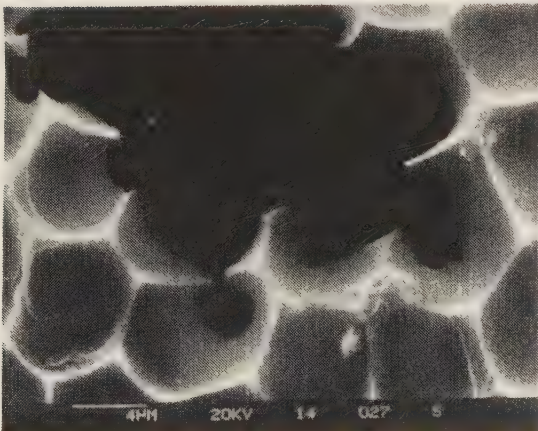


Fig. 3.2: REM-Aufnahme einer für die TEM-Analyse vorbereiteten Probe mit durchgeätzter Stelle

Fig. 3.2 zeigt die durchgeätzte Stelle einer Probe. Der Rand der Ätzgruben ist an einigen Stellen deutlich dünner als $1\text{ }\mu\text{m}$, diese Stellen sind also für TEM-Analysen zugänglich.

3.2.4 Bestimmung der Eindringtiefe von eindiffundiertem Bor durch Anätzen (z.B. WOLF und TAUBER, 1987)

Mit der im folgenden beschriebenen Methode lassen sich Ätzlösungen ebenfalls zur Bestimmung der Eindringtiefe diffundierter Borschichten verwenden.

Mit einer Schleifwalze wird eine flache Grube in die Oberfläche der Siliziumprobe geschliffen. Die gereinigte Oberfläche wird dann mit einer Ätzlösung folgender Zusammensetzung behandelt:

20 ml HF (40%)

40 ml HNO_3 (65%)

40 ml Essigsäure (20%)

5 g Cu_2O

Ein auf die mit der Ätzlösung behandelte Stelle gerichteter Lichtstrahl hoher Intensität ionisiert das Kupfer in der Lösung. Bedingt durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten der dotierten und undotierten Bereiche im Silizium schlägt sich das Kupfer bevorzugt auf Bereichen hoher Dotierstoffkonzentration nieder. Diese Stellen erscheinen im Auflichtmikroskop dunkel.

Bei Beleuchtung mit einer monochromatischen Lichtquelle ($\lambda = 273\text{ nm}$) kann im Interferenzmikroskop aus der Zahl der Interferenzlinien die Tiefe einer Diffusionszone bestimmt werden.

4. Eigene Untersuchungen im System Silizium-Sauerstoff

4.1 Temperung der Proben zur Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens im System Silizium-Sauerstoff

Ziel der Temperbehandlungen der mit Sauerstoff verunreinigten Proben war zum einen die Erzeugung möglichst großer Präzipitate, die einer Analyse der ausgeschiedenen Phase mit den zur Verfügung stehenden Methoden leicht zugänglich waren, sowie die Überprüfung der Angaben von BERGHOLZ et al. (1986) über das Gefüge der Ausscheidungen und die Diffusionskonstanten des Sauerstoffs in Siliziumkristallen bei Temperaturen um 700°C. Dementsprechend wurden die Temperbehandlungen bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Temperzeiten in den in Kap. 3.2.2 beschriebenen Öfen durchgeführt. Für die Temperaturen 600°C und 750°C wurde das Ausscheidungsverhalten als Funktion der Temperzeit analysiert. In Intervallen von jeweils drei Stunden Temperzeit wurde der Gehalt an gelöstem Sauerstoff mit einem FTIR-Spektrometer ermittelt (siehe Kap. 2.4.2). Alle Temperungen fanden jeweils unter konstanter Zufuhr von $4 \text{ l min}^{-1} \text{ N}_2$ und $4 \text{ l min}^{-1} \text{ O}_2$ statt.

Weiterhin wurden verschiedene Temperaturzyklen miteinander kombiniert. Diese Beeinflussungen sollten über das Keimbildungs- und Keimwachstumsverhalten der SiO_x -Ausscheidungen sowie über das Segregationsverhalten des Sauerstoffs Auskunft geben.

Für die Behandlungstemperaturen oberhalb 750°C wurden Einzelproben einer Langzeitbehandlung unterworfen.

4.1.1 Änderung der Sauerstoffgehalte der bei 600°C und 750°C getemperten Kristalle

Eine Temperbehandlung bei 600°C führt auch nach 24 h nicht zu meßbaren Änderungen des Gehaltes an interstitiellem Sauerstoff. Eine 24 stündige Temperung bei 750°C verursacht hingegen eine meßbare Änderung des Sauerstoffgehalts.

Fig. 4.1 zeigt die Änderung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperzeit bei 750°C.

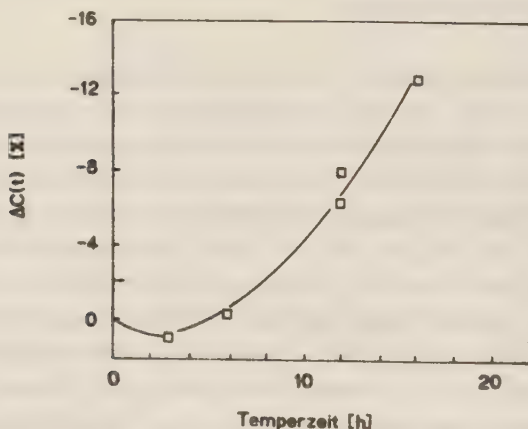


Fig. 4.1: Änderung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff als Funktion der Temperzeit ($\Delta c(t)$) bei 750°C

Nach etwa 3 h Temperzeit nimmt der Gehalt an gelöstem Sauerstoff geringfügig zu. Dies läßt sich einer Auflösung noch vorhandener thermischer Donatoren zuschreiben, was bedeutet, daß eine zweistündige Behandlung nach der Kristallzucht bei 590°C nicht völlig ausreichend ist. Mit weiterer Temperzeit nimmt der Gehalt an gelöstem Sauerstoff weiter ab.

Die Meßergebnisse ergeben folgenden Zusammenhang für die Veränderung des Sauerstoffgehalts als Funktion der Zeit bei 750°C:

$$\Delta c(t) = \alpha \cdot t^{3.25} \quad (750^\circ\text{C})$$

t $\equiv$ Temperzeit

α $\equiv$ Proportionalitätsfaktor

Eine Änderung des Sauerstoffgehaltes mit etwa der dritten Potenz der Temperzeit bedeutet, daß der Radius r der Ausscheidungen linear mit der Temperzeit

wächst:

$$r(t) = \alpha' \cdot t$$

Im Falle der Ostwald-Reifung, dem schnellsten durch einen Diffusionsmechanismus bestimmten Wachstum eines Keimes, beträgt das Zeitgesetz:

$$r(t) = \alpha'' \cdot t^{0.5} \quad (\text{z.B. EHRHARDT, 1986})$$

Daraus läßt sich folgern, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Präzipitation des Sauerstoffs in Silizium bei 750°C kein Diffusionsmechanismus, wie z.B. die Ostwald-Reifung, ist. Bei der thermischen Oxidation von Siliziumoberflächen durch O₂ wächst die Dicke der entstehenden Oxidschicht für Schichtdicken kleiner 100 nm proportional zu t (z.B. SZE, 1983). Da der Durchmesser der hier analysierten Ausscheidungen ebenfalls proportional zu t wuchs, ließ sich daraus folgern, daß bei der Präzipitation eine Oxidation des Siliziums mit dem Sauerstoff zu SiO₂ stattfand. Diese erstmals in diesem Temperaturbereich durchgeführten Analysen lassen sich durch Meßergebnisse anderer Autoren ergänzen.

WADA et al. (1980) maßen bei Temperbehandlungen bei 850°C eine einem t^{0.75}-Gesetz folgende Konzentrationsänderung. BERGHOLZ et al. (1986) fanden eine t⁶-Abhängigkeit der Konzentrationsänderung bei 635°C. Allgemein läßt sich damit das Zeitgesetz der Ausscheidung des Sauerstoffs wie folgt formulieren:

$$\Delta c(t) = \alpha \cdot t^\beta \text{ mit:}$$

$$\beta = 0.75 \text{ bei } 850^\circ\text{C} \quad (\text{WADA et al., 1980})$$

$$\beta = 3.25 \text{ bei } 750^\circ\text{C} \quad (\text{eigene Messungen})$$

$$\beta = 6 \quad \text{bei } 635^\circ\text{C} \quad (\text{BERGHOLZ et al., 1986})$$

Eine Auftragung von β gegen den Kehrwert der Temperatur zeigt, daß zwischen diesen Parametern im Temperaturintervall 635°C < 850°C ein linearer Zusammenhang besteht (Fig. 4.2).

Daraus ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit von $\Delta c(t)$:

$$\Delta c(t) = (1/K) e^{(Y/T)}$$

(K, Y: experimentelle Konstanten)

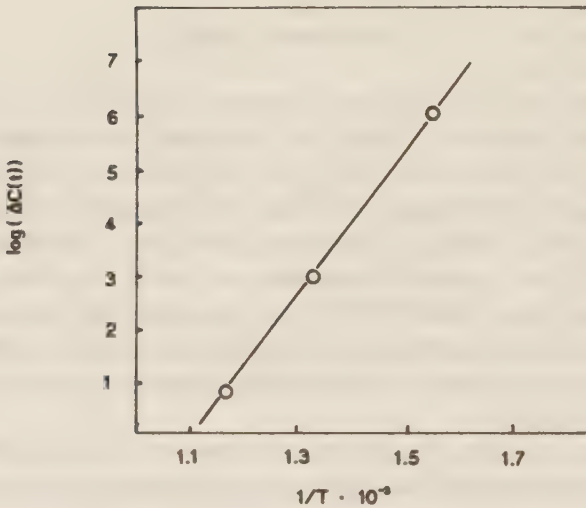


Fig. 4.2: Auftragung von $\log(\Delta c(t))$ (äquivalent zu β) gegen $1/T$

Durch folgende kurze Rechnung wird die Natur der verwendeten Konstanten K und Y klar:

Nimmt man an, daß der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in Silizium linear von der Konzentration an gelöstem Sauerstoff abhängt ($D_{eff} = D_0 \cdot c/c_0$), dann zeigt sich, daß sich die Konzentration $c(t)$ des gelösten Sauerstoffs umgekehrt proportional zu $D_0^{0.5}$ verhält (SCHMALZRIED, 1971):

$$c = \alpha / (D_0 t)^{0.5} + c_0$$

Einsetzen in die Gleichung für den Diffusionskoeffizienten ($D = D_0 e^{(-E/kT)}$)

ergibt:

$$\log (\Delta c(t)) = \text{const.} + E/(k T)$$

E: Energie

k: Boltzmannkonstante

Damit ist gezeigt, daß die Steigung der Geraden in Fig. 4.2 durch den Wert E/k gegeben ist, wobei die Natur von E nicht unmittelbar klar ist.

Das positive Vorzeichen für E bedeutet, daß diese Energie frei wird, es ist also keine aufzuwendende Aktivierungsenergie für einen diffusiven Platzwechsel. Es wurde bereits oben gezeigt, daß das Zeitgesetz für die Konzentrationsänderung des gelösten Sauerstoffs nur mit einer chemischen Reaktion und nicht mit einem einfachen Platzwechselmechanismus erklärt werden kann. Die Berechnung dieser Energie aus Fig. 4.2 führt auf einen Wert von 1.12 eV oder 25 kcal mol⁻¹ für E. Damit wird die Natur des gemessenen Wertes für E klar: es handelt sich um die Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{Si} + 2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$.

HROSTOWSKI und KAISER (1959) geben die Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ mit 22 kcal mol⁻¹ (entsprechend 0.95 eV) an.

Diese Gesetzmäßigkeiten für die Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Sauerstoffgehalts sind allerdings nicht ungewöhnlich, wenn sie auch für dieses System hier erstmals nachgewiesen werden. Reaktionen der oben beschriebenen Art treten sehr häufig bei Silikatbildungsreaktionen auf (SCHMALZRIED, 1971). Als Beispiel sei die Reaktion von ZnO mit Cristobalit zu Zn_2SiO_4 genannt. Bemerkenswerterweise zeigen diese Silikate eine vom Sauerstoffpartialdruck abhängige elektrische Halbleitung (SCHMALZRIED, 1971). Zusammen mit der von HAUL und DOMBGEN (1962) nachgewiesenen atomaren Sauerstoffdiffusion ergibt sich damit ein Hinweis auf die Natur der "neuen Donatoren" (new donors) (s. Kap. 1.2.2.2). Offensichtlich handelt es sich bei diesen Donatoren um Sauerstoffanionen, die bei Temperung mit dem Silizium zu SiO_2 reagieren.

4.1.2 Änderung der Sauerstoffgehalte der bei 1320°C und 1350°C im RTP-Ofen getemperten Kristalle

Die in Kapitel 3.2.2.2 beschriebene RTP-Anlage erlaubt die Temperung von Kristallen bis zu Temperaturen von 1200°C (kurzzeitig bis 1400°C) bei Aufheizgeschwindigkeiten von maximal 350°C s⁻¹ und Abkühlgeschwindigkeiten von maximal 100°C s⁻¹. Das heißt, es ist möglich, bereits bei niedrigeren Temperaturen ausgeschiedenen Sauerstoff wieder aufzulösen und durch die hohen Abkühlgeschwindigkeiten auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur metastabil eingefroren zu belassen.

Die Literaturangaben über die Löslichkeit von Sauerstoff in Silizium divergieren sehr stark. Innerhalb dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, mit Hilfe des Verfahrens der sehr schnellen Abkühlung die Sauerstofflöslichkeit in Siliziumeinkristallen bei Temperaturen wenig unterhalb des Schmelzpunktes von Silizium zu bestimmen. Dazu wurden fünf Proben wie folgt getempert:

Proben O40, O41 und O42:

Aufheizgeschwindigkeit:	100°C s ⁻¹
Temperzeit:	60 s
Temperatur:	1320°C
Abkühlgeschwindigkeit:	100°C s ⁻¹

Proben O43 und O44:

Aufheizgeschwindigkeit:	100°C s ⁻¹
Temperzeit:	60 s
Temperatur:	1350°C
Abkühlgeschwindigkeit:	100°C s ⁻¹

Alle fünf Proben zeigen anhand ihrer IR-Absorption bei 1106 cm⁻¹ eine geringfügige Zunahme des Gehaltes an interstitiellem Sauerstoff (Tab. 4.1). Die Unterschiede der Sauerstoffgehalte nach der Temperung bei gleichzeitig konstanter Veränderung des Sauerstoffgehaltes in gleichartig getemperten

Proben läßt keine genaue Bestimmung der Löslichkeitsgrenze zu. Es kann aber festgestellt werden, daß die Löslichkeit von Sauerstoff in Silizium bei $1320^{\circ}\text{C} \geq 38 \text{ ppm}$ und bei $1350^{\circ}\text{C} \geq 40 \text{ ppm}$ beträgt.

Tabelle 4.1:

Probe	T [°C]	O _{1V} [ppm]	O _{1N} [ppm]	ΔO_1 [ppm]
O40	1320°C	33	35	2
O41	1320°C	33	35	2
O42	1320°C	35	38	2
O43	1350°C	32	35	3
O44	1350°C	35	40	5

O_{1V} = interstitiell gelöster Sauerstoff vor der Temperung

O_{1N} = interstitiell gelöster Sauerstoff nach der Temperung

$$\Delta\text{O}_1 = \text{O}_{1N} - \text{O}_{1V}$$

4.1.3 Änderung der Sauerstoffgehalte der bei 1320°C in einem konventionellen Diffusionsofen getemperten Kristalle

Daß die Rekombination des bereits präzipitierten Sauerstoffs auf interstitiellen Gitterplätzen entscheidend durch die Steilheit der Aufheiz- und Abkühlkurven beeinflusst wird, zeigt eine vergleichende Temperbehandlung bei 1320°C in einem konventionellen Temperofen. Die Temperung fand nach folgendem Programm statt:

- Beschickung des Diffusionsofens mit den Proben bei 750°C
- Temperaturstabilisierung bei 750°C für 15 min
- Aufheizen des Ofens von 750°C auf 1320°C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$
- Temperung der Proben für 25 h bei 1320°C
- Abkühlen der Proben von 1320°C auf 750°C mit einer Abkühlgeschwindigkeit von $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$
- Entnahme des Siliziums und Reinigung der Kristalle

Bei den derart getemperten Proben wurde trotz der hohen Behandlungstemperatur und der, im Vergleich zu den im RTP-Ofen getemperten Kristallen, erheblich längeren Temperzeit keine Zunahme sondern allenfalls eine leichte Abnahme des Gehaltes an interstitiellem Sauerstoff festgestellt (Tabelle 4.2). Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich die Kristalle während der langen Abkühlphase (190 min) für ausreichend lange Zeit bei Temperaturen befanden, die niedrig genug für eine ausreichend hohe Übersättigung und hoch genug für eine ausreichend hohe Diffusionskonstante des Sauerstoffs sind. Durch diese Bedingungen sind Keimbildung und Präzipitatwachstum möglich, wogegen bei den RTP-Temperungen die hohe Abkühlgeschwindigkeit den Sauerstoff im gelösten Zustand beläßt, d.h. dieser Ungleichgewichtszustand wird metastabil eingefroren.

Tabelle 4.2:

Probe	T [°C]	O _{IV} [ppm]	O _{IN} [ppm]	ΔO _I [ppm]
O26	1320°C	34	33	1
O27	1320°C	35	33	2
O28	1320°C	34	33	1
O29	1320°C	33	33	0

O_{IV} = interstitiell gelöster Sauerstoff vor der Temperung

O_{IN} = interstitiell gelöster Sauerstoff nach der Temperung

ΔO_I = O_{IN} - O_{IV}

4.1.4 Änderung der Sauerstoffgehalte der bei 750°C, 1000°C und 1320°C getemperten Kristalle

Verschiedene Proben wurden mit unterschiedlichen Temperatur-Zeit-Programmen getempert, um den Einfluß von Temperatur und Zeit auf Keimbildung und -wachstum der SiO_x-Präzipitate sowie auf die Verteilung damit einhergehender Defekte in den Siliziumeinkristallen zu ermitteln.

Folgende Parameter wurden für alle Temperversuche konstant gehalten:

- Beschickungstemperatur: 750°C
- Aufheizgeschwindigkeit: 3°C min⁻¹
- Abkühlrate: 3°C min⁻¹
- Gasfluß: 4 l min⁻¹ O₂, 4 l min⁻¹ N₂

Alle eingesetzten Scheiben wiesen vor Beginn der Temperung Gehalte an gelöstem Sauerstoff zwischen 33 und 36 ppm auf. Tabelle 4.3 zeigt die Aufstellung der Proben unter Angabe der durchgeführten Temperzyklen.

Tabelle 4.3:

Probe	Temperaturzyklus (°C) (T ₁ -T ₂ -T ₃)	Zyklusdauer (h) (t ₁ -t ₂ -t ₃)
O30	1000	12
O31/(O31A)	750-1000	12-12(-24)
O32	1320-750-1000	0.25-12-12
O33	1320-750	0.25-24
O34	1320-1000	0.25-12

Nach der Temperung wurde jeweils das Oxid, das sich während des Hochtemperaturprozesses auf der Kristalloberfläche gebildet hatte, in 25 Vol.-%iger HF abgeätzt. Anschließend wurden die Scheiben in destilliertem Wasser gespült und gereinigt.

Die Änderungen des Gehaltes an interstitiellem Sauerstoff wurden IR-spektroskopisch an Vergleichsscheiben bestimmt, die einem identischen Temperprogramm unterzogen wurden, das jedoch jeweils nach Abschluß eines Temperatureschrittes abgebrochen wurde. So konnte die Veränderung der Sauerstoffgehalte nach Abschluß eines Programmschrittes (bei T₁-T₃) bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefaßt.

Tabelle 4.4:

Probe	ΔO_{IT1} [ppm]	ΔO_{IT2} [ppm]	ΔO_{IT3} [ppm]
O30	-12		
O31/(31A)	-1	-24	(-1)
O32	-2	-0	-6
O33	-1	-0	
O34	-2	-6	

Hieraus ist ablesbar, daß die bei 750°C getemperten Kristalle trotz hoher Übersättigung nur eine geringe Abnahme des Gehalts an gelöstem Sauerstoff zeigen; bei 1000°C ist der Anteil des präzipitierten Sauerstoffs trotz der vergleichsweise niedrigeren Übersättigung um einen Faktor von ca. 10 höher. Der Anteil an ausgeschiedenem Sauerstoff bei 1000°C verdoppelt sich noch, wenn man der Temperung bei dieser Temperatur einen gleich langen Tempersschritt bei 750°C vorschaltet. Ein weiterer Tempersschritt von weiteren 24 h bei 1000°C führt zu keiner signifikanten Abnahme des gelösten Sauerstoffgehalts mehr. Diese Ergebnisse lassen folgende Deutung zu: Bei 750°C bilden sich sehr schnell viele kleine Ausscheidungen, es findet aber trotz hoher Übersättigung wegen der niedrigen Diffusionskonstante des Sauerstoffs bei dieser Temperatur kaum ein Wachstum der Präzipitatkeime statt. Bei 1000°C wachsen die vorhandenen Keime aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Sauerstoffatome relativ schnell, obwohl die Übersättigung deutlich niedriger ist als bei 750°C. Ein vorgeschalteter Tempersschritt bei 750°C erzeugt viele weitere Keime und erhöht die Ausscheidungsrate bei der nachfolgenden Temperung bei 1000°C. Eine vorhergehende kurzzeitige Aufheizung auf 1320°C führt zur zumindest teilweisen Auflösung der bereits vorher in den Kristallen vorhandenen Keime; dementsprechend ist die Menge an ausgeschiedenem SiO_x bei ansonsten gleichem Temperzyklus (12 h bei 750°C + 12 h bei 1000°C) geringer.

Probe O31 (Anfangsgehalt an gelöstem Sauerstoff 35 ppm) enthielt nach der zehnstündigen Temperung bei 1000°C noch 11 ppm gelösten Sauerstoff. Probe O31A enthielt nach der Temperung von insgesamt 36 h bei 1000°C noch 10 ppm an gelöstem Sauerstoff. Somit beträgt die Löslichkeit von Sauerstoff in Silizium

bei 1000°C maximal (10 ± 1) ppm.

4.1.5 Temperung bei 635°C

Die Aussage von BERGHOLZ et al. (1986), bei Temperungen von Silizium bei 635°C Ausscheidungen gefunden zu haben, deren Strukturparameter dem des Coesit entsprächen, sollte im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden. Dementsprechend wurden 5 Einkristalle für 72 h bei 635°C getempert. Die Proben erhielten die Bezeichnung O35–O39. Da die vorausgehenden Messungen zeigten, daß die Änderung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff bei dieser Temperatur nicht mit den zur Verfügung stehenden Methoden meßbar ist, wurden an diesen Proben lediglich TEM- und ESR-Analysen durchgeführt.

4.1.6 Messung des isochronen Ausscheidungsverhaltens als Funktion der Temperatur

Messungen des Anteils an ausgeschiedenem Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen aber fester Temperzeit t von 12 h zeigten, daß bei ca. 1000°C – 1100°C die entgegengesetzt von der Temperatur abhängigen Parameter Beweglichkeit der Sauerstoffatome und Sauerstoffübersättigung ein Optimum bilden (Fig. 4.3).

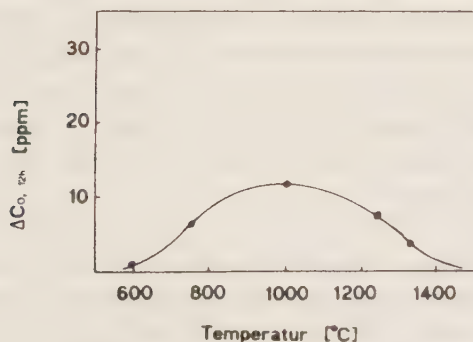


Fig. 4.3: Anteil an ausgeschiedenem Sauerstoff als Funktion der Temperatur.

4.2 Infrarotspektren der getemperten Kristalle

Fig. 4.4 zeigt beispielhaft das IR-Absorptionsspektrum einer unbehandelten Siliziumscheibe mit einem Sauerstoffgehalt von 33 ppm.

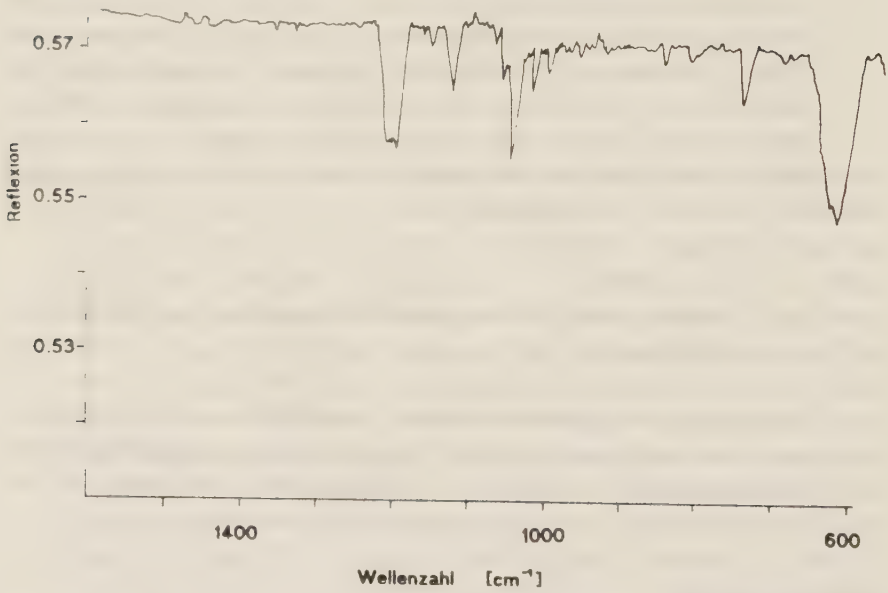


Fig. 4.4: IR-Absorptionsspektrum eines unbehandelten Siliziumkristalls (korrigiert bzgl. der Untergrundstrahlung)

Folgende Absorptionsbanden treten auf:

Bande	Wellenzahl (cm ⁻¹)
I1	620
I2	820
I3	1060
I4	1090
I5	1106
I6	1250

Die Bande I6 bei 1250 cm^{-1} ist der Si-O-Si-Biegeschwingung zuzuordnen und wird auch bei Quarz, Cristobalit und Tridymit beobachtet (PECHAR, 1985). Die bei 1090 cm^{-1} und 1060 cm^{-1} gemessenen Absorptionsbanden (I3, I4) entsprechen den Literaturangaben über die Si-O-Valenzschwingung, die Bande I2 bei 820 cm^{-1} der Eigenfrequenz des $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraeders. Die Bande I1 bei 620 cm^{-1} gehört zur Si-Si-Eigenschwingung (DIGGES und SHIMA, 1980). Die Bande I5 bei 1106 cm^{-1} wird von HROSTOWSKI und KAISER (1957) der Schwingung des interstitiell gelösten Sauerstoffs zugeschrieben. OLIVIER (1976) berichtet von einer weiteren Linie bei 515 cm^{-1} , die er der Si-O-Si-Biegeschwingung zuordnet. Diese Linie wurde hier nicht beobachtet, möglicherweise ist diese Linie einer Fremdphase im Silizium zuzuordnen.

Durch die Temperbehandlungen zur Präzipitation des Sauerstoffs tritt mit Ausnahme einer Probe keine sichtbare Veränderung der Übersichtsspektren (außer der Verringerung der Intensität der Bande I5 durch die Abnahme des interstitiell gelösten Sauerstoffs) der bei 635°C , 750°C , 1000°C , 1310°C und 1320°C getemperten Proben gegenüber dem Spektrum eines nicht getemperten Kristalls mit ca. 33 ppm interstitiell gelöstem Sauerstoff auf. Bei der Ausnahme handelt es sich um Probe O31, bei der durch den gewählten Temperzyklus 70% des ursprünglich gelösten Sauerstoffs ausgeschieden wurde. Das Absorptionsspektrum dieser Probe entspricht im Bereich zwischen 1600 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} dem der anderen Proben, zeigt aber beginnend bei 1200 cm^{-1} einen steilen Abfall; bei Wellenzahlen kleiner 1200 cm^{-1} wird der Infrarotstrahl von der Probe praktisch vollständig absorbiert (Fig. 4.5).

Die starke Absorption des IR-Strahls bei Wellenzahlen unterhalb 1200 cm^{-1} wird durch eine Vielzahl kleiner SiO_x -Präzipitate verursacht. Diese Art der Absorption wird sonst nur bei optisch "trüben" Proben beobachtet (KNECHT, 1986), entspricht also einer Rayleigh-Streuung an kleinen "Partikeln" im Silizium.

Im vorliegenden Fall stellen die Sauerstoffpräzipitate die streuenden Partikel dar. Ihre Größe läßt sich aus dem experimentellen Resultat abschätzen: im Falle der Rayleigh-Streuung beträgt der Durchmesser der streuenden Partikel ca. 10% der Wellenlänge des gestreuten Lichtes, d.h. in der Probe O31 betrug der Durchmesser der Präzipitate demnach ca. 800 nm. Dies bedeutet, daß die relativ

große Menge an ausgeschiedenem SiO_x in dieser Probe in Form von zahlreichen kleinen Partikeln vorliegt. Die anderen Proben zeigten ein derartiges Phänomen nicht.

Anhand der durchgeführten FTIR-Analysen an den ca. 0.6 mm dicken einkristallinen Siliziumscheiben läßt sich keine Aussage über die Natur der Präzipitate des Sauerstoffs treffen, lediglich der Anteil des ausgeschiedenen Sauerstoffs ist meßbar.

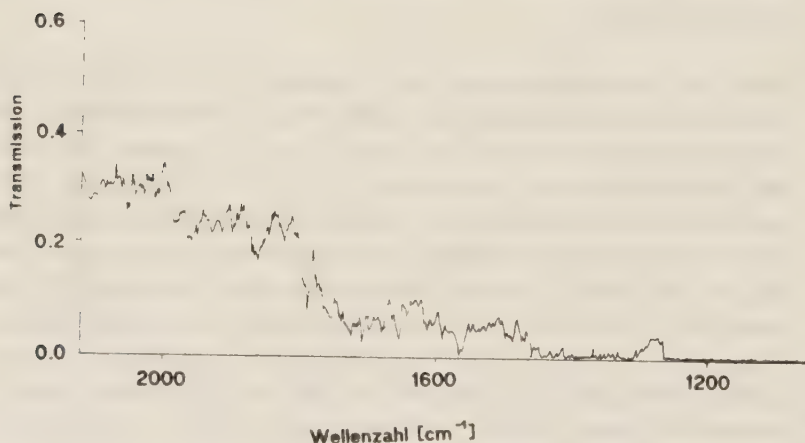


Fig. 4.5: Infrarotspektrum von Probe O31 (Absorptionsmodus)

Insofern konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse von SHIMURA et al. (1980), die durch Infrarotspektroskopie Cristobalit nachgewiesen zu haben glaubten, nicht bestätigt werden; es ist aber sehr zweifelhaft, ob diese Autoren eine sinnvolle Hypothese aufgestellt haben, einen Beweis haben sie nicht gegeben.

4.3 TEM-Analysen

Diese Arbeiten wurden mit einem TEM der Fa. Philips (max. Beschleunigungsspannung: 100 keV) vorgenommen. Untersucht wurden die Proben O31 und O35.

Von den dünngeätzten Proben wurden mit einer Pinzette ca. 1 mm² große Stücke abgetrennt und mit einer Saugpinzette in ein Kupfernetz gebettet, das in den eigentlichen Probenhalter eingesetzt wurde.

Fig. 4.6 zeigt eine Aufnahme der Probe O31. Dunkle Stellen markieren Bereiche, die für die Durchstrahlung zu dick, d.h. $d > 500$ nm, sind.

An verschiedenen Stellen der Probe wurden Ausscheidungen mit einem Durchmesser von ca. 600 nm bis 1000 nm gefunden. Beugungsaufnahmen der Ausscheidungen zeigen lediglich einen diffusen Fleck, das heißt, die Ausscheidungen sind nichtkristallin (Fig. 4.7).

Die Präzipitate erscheinen in der Hellfeld-Aufnahme geringfügig heller als die Umgebung. Daraus läßt sich folgern, daß die Dichte der die Ausscheidung bildenden Phase geringer ist, als die des umgebenden Siliziums. Die Größe der Präzipitate stimmt gut mit den mittels Infrarot-Rayleigh-Streuung abgeschätzten Meßwerten überein.

Fig. 4.8 zeigt in der Hellfeld-Aufnahme von Probe O35 eine Ausscheidung. Bei der nahezu kreisförmigen dünnen Fläche in der Mitte der Aufnahme handelt es sich nicht um eine Ausscheidung sondern lediglich um eine dünngeätzte Stelle des Siliziumkristalls. Die Ausscheidung ist am linken unteren Bildrand als kleiner heller Fleck zu erkennen. Aus dem Helligkeitsunterschied läßt sich schließen, daß die Ausscheidung eine geringere Dichte als Silizium hat.

Die Ausdehnung der beobachteten Ausscheidung beträgt ca. 150 nm. Eine Beugungsaufnahme (Fig. 4.9) ergibt 4 Beugungsringe. Die d -Werte der Beugungsreflexe sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

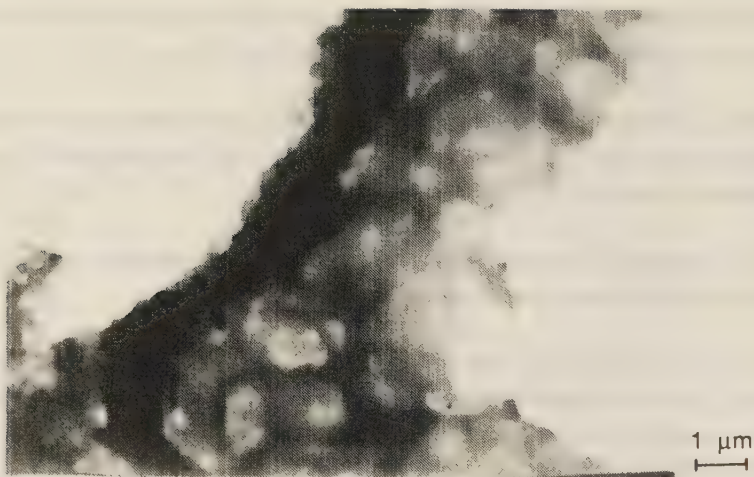


Fig. 4.6: TEM Hellfeld Aufnahme einer dünneätzten Stelle in Probe O31 mit nichtkristallinen Präzipitaten.



Fig. 4.7: Diffuse Elektronenbeugungsreflexe eines nichtkristallinen Präzipitats in Probe O31

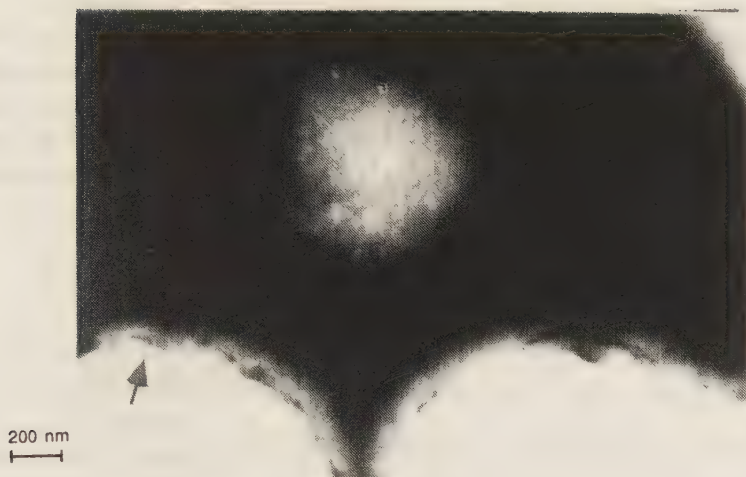


Fig. 4.8: Hellfeld Aufnahme von Probe O35 mit polykristalliner Ausscheidung (Pfeil)

4 0 0 8 2



Tabelle 4.5: Beobachtete d-Werte

Nr.	d_{obs} [Å]	I/I_0
1	4.0	40
2	3.2	50
3	2.8	30
4	2.7	20

Fig. 4.9: Beugungsaufnahme der polykristallinen präzipitierten Phase in Probe O35 (s. Fig. 4.8 – Pfeil)

4.3.1 Vergleich der Elektronenbeugungsdiagramme mit Literaturdaten

Das Beugungsdiagramm der Ausscheidung in Probe O35 wurde hinsichtlich der beobachteten d-Werte und Intensitätsverhältnisse mit den d-Werten der bekannten kristallinen SiO₂-Phasen verglichen. Übereinstimmungen der gemessenen d-Werte mit denen von bekannten SiO₂-Phasen konnten nur für Cristobalit und Tridymit gefunden werden. Die mit den Angaben der JCPDS-Kartei korrelierenden Daten sind in Tabelle 4.6 angegeben.

Tabelle 4.6: Vergleich der Daten von O35 mit den Werten der JCPDS-Kartei (Bd. 30, 1985)

d _{obs}	l/h	d _{cris.}	l/h	hkl	d _{trid.}	l/h	hkl	d _{coesit}	l/h	hkl
JCPDS					JCPDS			JCPDS		
								6.20	8	020
								4.38	4	021
4.0	40	4.05	100	101	4.12	100	002			
								3.43	30	111
3.2	50	3.13	11	111				3.09	100	200
2.8	30	2.84	13	102	2.99	25	102	2.76	8	220
2.7	20				2.52	8	110			

Zum Vergleich wurden die Daten für Coesit in die Tabelle mit aufgenommen; wenn auch die beobachtbaren Beugungsringe sehr diffus sind, so erkennt man doch, daß Coesit als ausgeschiedene Phase nicht in Frage kommt. Aus dem Ergebnis wird geschlossen, daß der kristalline Anteil des untersuchten Präzipitats aus fehlgeordnetem Cristobalit C₀ besteht. Offensichtlich reagiert der gelöste Sauerstoff in Silizium bei einer Temperatur von 635°C bei ausreichend hoher Überschreitung, das heißt bei 635°C bei einem Sauerstoffgehalt > 10 ppm, mit den umgebenden Siliziumatomen zu einer SiO₂-Ausscheidung, die in der Form von SiO_{4/2}-Tetraedern vorliegt. Diese Reaktion benötigt keine grundlegende rekonstruktive Umwandlung, die Si-Si Bindung muß lediglich an einigen Stellen aufgebrochen werden, das heißt, es findet eine Umwandlung in zweiter Koordination statt. Dabei wird ein Teil der Siliziumatome durch Sauerstoffatome substituiert. Da auch der Bindungstyp erhalten (sp³-Valenzhybrid) und die Zahl der Atome in erster Koordination gleich bleibt, ist für die Umwandlung nur

eine geringe Energie aufzubringen, sie kann also schnell ablaufen. Die freie Drehbarkeit der Tetraeder um die verknüpfenden Sauerstoffatome und die Variabilität des Si-O-Si-Bindungswinkels (FLÖRKE, 1963) erlauben die Umordnung dieser Tetraeder zu geordneten Kristallstrukturen.

Das Vorliegen einer kristallinen Phase aus fehlgeordnetem Cristobalit in einer bei relativ niedriger Temperatur getemperten Probe und das Auftreten einer amorphen Phase in der bei höherer Temperatur getemperten Probe weisen darauf hin, daß bei einer Temperung von 72 h bei 635°C eine hohe Überschreitung zur Entstehung von kristallinen Präzipitatkeimen führt, während bei einem Temperprogramm von 12 h bei 750°C gefolgt von 10 h bei 1000°C sowohl der Keimbildungs- als auch der Präzipitatzustimmungsvorgang zu einer nichtkristallinen SiO_x-Phase führt.

Falls es sich auch bei der beobachteten nichtkristallinen SiO_x-Phase um SiO₂ handelte, bedeutet dies, daß in Siliziumeinkristallen eingeschlossenes SiO₂ ein deutlich anderes Ausscheidungsverhalten aufweist als freies SiO₂. Das könnte an den in der Umgebung der Ausscheidungen vorherrschenden hohen innerkristallinen Drucken liegen. Es ist aber auch möglich, daß es sich bei der nichtkristallinen Phase, die bei einer Temperung bei höheren Temperaturen auftrat, um ein nichtstöchiometrisches Siliziumoxid (SiO_x mit $x < 2$) gehandelt hat.

Verschiedene Autoren haben nichtkristalline Ausscheidungen in Proben, die bei hohen Temperaturen getempert wurden, gefunden (s. Kap. 1.2), die Existenz einer kristallinen SiO₂-Phase aus fehlgeordnetem Cristobalit konnte erstmals im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen werden.

4.4 Versetzungsätzung an getemperten Einkristallscheiben

Eine unbehandelte Probe zeigte nach der Versetzungsätzung keine Defektstrukturen.

Probe O30 (12 h bei 1000°C) war ebenso wie Probe O0 (unbehandelt) völlig frei von Ätzgruben in der Spaltfläche sowie auf der Oberfläche (Fig. 4.10). Am Rand der Scheibe fanden sich jedoch in einer ca. 1 mm breiten Zone, zunehmend von innen nach außen, zahlreiche Ätzgruben, die in ca. 0.2 mm Abstand vom Rand eine Dichte von 10^6 cm^{-2} erreichten.

Es ließen sich flache S-Gruben von ca. 20 µm Durchmesser und tiefe, annähernd runde Ätzgruben von unterschiedlichem, ca. 2 µm bis 20 µm großem, Durchmesser erkennen. Die tiefen Ätzgruben wiesen an einigen Stellen deutlich spiralförmige Stufenstruktur auf, woraus sich ihre Natur wie folgt interpretieren läßt: Die Ätzgruben finden sich wie beschrieben nur in einer schmalen Zone am Rand der Probe. Es ist anzunehmen, daß sie Versetzungen markieren, die durch mechanischen Beschädigungen während der Herstellung (Kantenverrundung durch Schleifen) entstanden sind. Die Versetzungen wiesen überwiegend Schraubencharakter auf. Durch den Temperprozeß bei 1000°C sind zahlreiche Fremdatome zu diesen Versetzungen diffundiert.

Fig. 4.12 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Spaltfläche von Probe O31. Die Bruchkante ist parallel zu $\langle 110 \rangle$ orientiert. Die – in dieser Aufnahme nicht sichtbare – Probenoberfläche hat eine $\{111\}$ -Orientierung. Die Spaltfläche zeigt viele Ätzgruben über die gesamte Tiefe der Scheibe. Die hellen, gebogenen Linien dokumentieren den Bruchspiegel.

Fig. 4.13 zeigt einen kleinen Ausschnitt aus der Aufnahme der Spaltfläche, auf der zwei unterschiedliche Typen von Ätzgruben zu finden sind: flache, dreieckige Ätzgruben, deren Ränder unter einem 60°-Winkel zueinander orientiert sind, und trapezförmige Ätzgruben, die in einem tiefen und spitz zulaufenden Trichter enden und deren Ränder einen 60°- oder 120°-Winkel einschließen. Die Symmetrie der Ätzgruben zeigt, ablesen, daß die Spaltfläche eine $\{111\}$ -Orientierung hatte und daß die Ränder der Gruben entlang den PBC-Vektoren des Diamantgitters ($\langle 110 \rangle$ -Richtungen) ausgebildet sind.



Fig. 4.10: REM-Aufnahme von Ätzgruben am Rand von Probe O30 (Aufsicht)

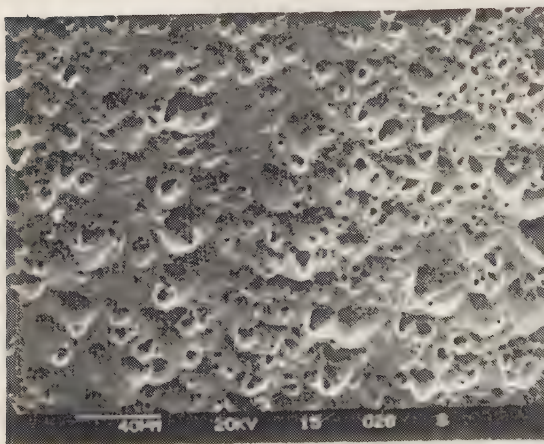


Fig 4.11: Vergrößerter Ausschnitt aus Fig. 4.10

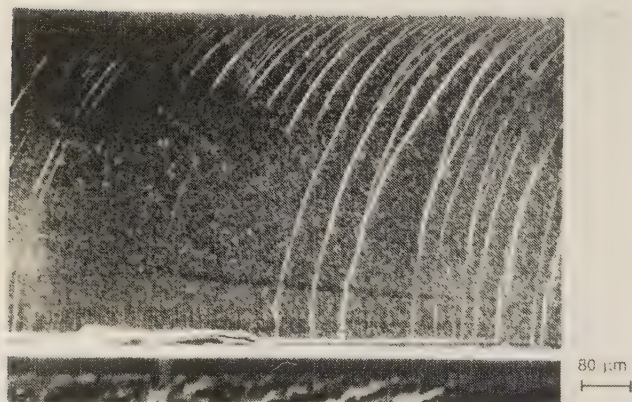


Fig. 4.12: REM-Aufnahme der Spaltfläche von Probe O31

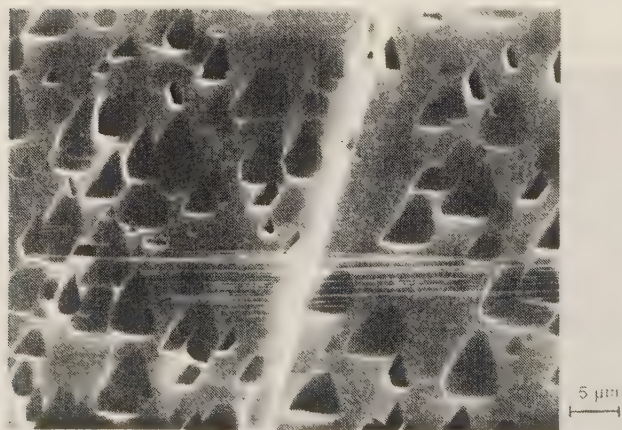


Fig. 4.13: Vergrößerter Ausschnitt aus Fig. 4.11

Die flachen Ätzgruben nehmen alle annähernd gleiche Flächen ein, ihre Ränder sind ca. $5\text{ }\mu\text{m}$ lang. Die tiefen Ätzgruben haben unterschiedliche Ausdehnungen, die kleinsten sind ca. $0.5\text{ }\mu\text{m}$, die größten ca. $3\text{ }\mu\text{m}$ lang.

Auffallend an einigen trapezförmigen Ätzgruben ist, daß sie offensichtlich zwei Vertiefungen an den Enden der Gruben haben. Möglicherweise haben sich die trapezförmigen Ätzgruben aus zwei sich überlagernden Ätzgruben dreizähliger Symmetrie gebildet.

Die Oberfläche dieser Probe zeigt ebenfalls zahlreiche Ätzgruben, die die gleiche Morphologie wie die Ätzgruben in der Spaltfläche haben (Fig. 4.14 und 4.15). Im oberen, dunkleren Teil der Abbildung ist die Oberfläche mit zahlreichen Ätzgruben zu erkennen, die Mitte des Bildes bildet die Bruchkante, der untere helle Teil mit den Spuren muscheligen Bruchs gehört zur Spaltfläche.

Ein vergrößerter Ausschnitt des Bereichs der Bruchkante zeigt zwei flache Ätzgruben, die von der Bruchkante durchtrennt werden (Fig. 4.15). Deutlich ist zu erkennen, daß sich die flachen Ätzgruben nicht in die Tiefe des Kristalls fortsetzen. In diesem Bildausschnitt erkennt man zwischen den Ätzgruben verteilt viele flache und kleine unsymmetrische Narben von unterschiedlicher Ausdehnung. Die größten dieser Narben haben Längen von ca. $0.8\text{ }\mu\text{m}$, die kleinsten von $0.1\text{ }\mu\text{m}$. Diese Erscheinungen entsprechen sog. "Wirbeldefekten". Nach ihrer Größe und Form scheint es sich hier um Wirbeldefekte vom Typ B zu handeln.

Während die größeren, symmetrischen Gruben durch Versetzungen gebildet wurden, korrelierte die Ausdehnung der kleinen, unregelmäßigen Ätznarben mit der Größe der Sauerstoffpräzipitate, wie sie durch Infrarot- und TEM-Analysen festgestellt wurde. Möglicherweise wurden an diesen Stellen Ausscheidungen durch das Ätzmittel aus der Mutterphase herausgelöst. Die Versetzungsdichte betrug bei dieser Probe ca. 10^9 cm^{-2} .

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der angeätzten Spaltfläche von Probe O34 (Fig. 4.16 und Fig. 4.17) zeigen eine Vielzahl parallel zu $\langle 110 \rangle$ orientierter Ätzgruben, die sich in der Mitte der Spaltfläche konzentrieren.

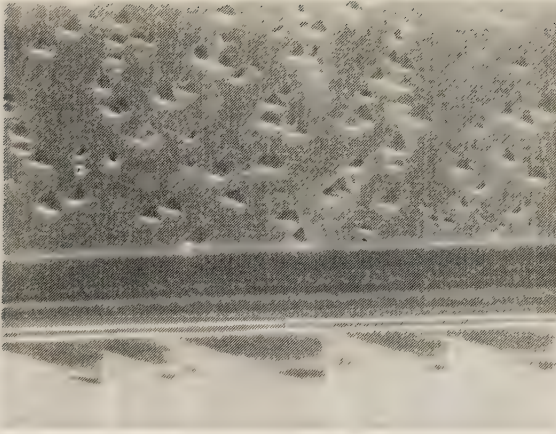


Fig. 4.14: REM-Aufnahmen der Ätzgruben auf der Oberfläche von Probe O31



Fig. 4.15: REM-Aufnahme eines vergrößerten Ausschnitts aus Fig. 4.14. Im Vordergrund zwei von der Bruchkante durchschnitene Ätzgruben

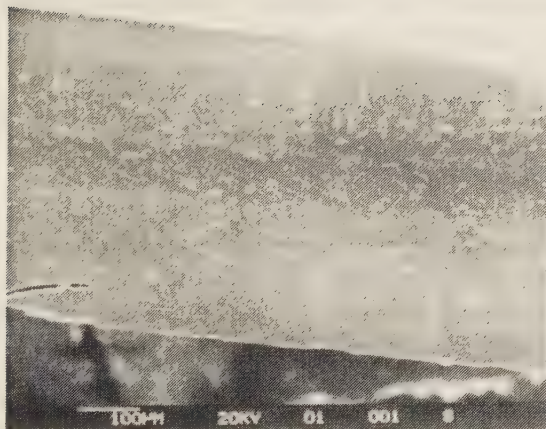


Fig. 4.16: REM-Aufnahme der angeätzten Spaltfläche der Probe O34 (Der helle kreisförmige Fleck ist ein Artefakt vom Ätzzvorgang)

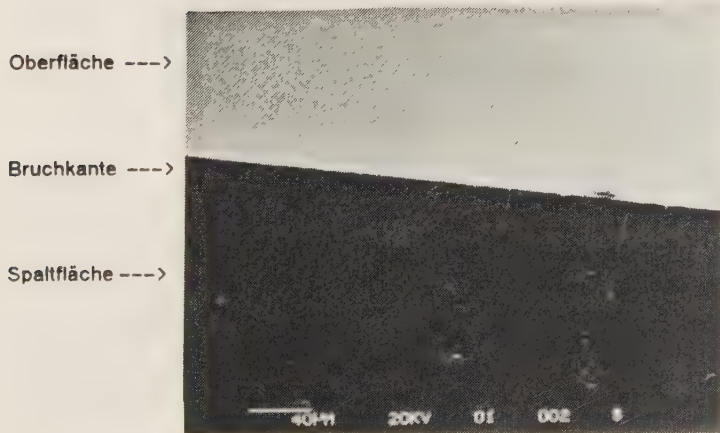


Fig 4.17: REM-Aufnahme von Spaltfläche und Oberfläche von Probe O34

Die Versetzungsdichte beträgt hierbei im Maximum ca. 10^9 cm^{-2} , eine Zone von ca. $40 \mu\text{m}$ Tiefe ist sowohl auf der Vorder- als auch auf der Rückseite der Einkristallscheibe versetzungsfrei. Die Oberfläche zeigt nur vereinzelt flache, nicht systematisch orientierte Grübchen, deren Habitus den von LANG (1964) und HEIMANN (1982) beschriebenen S-Gruben entsprechen.

4.5 Röntgentopographische Analysen

Zunächst wurde eine unbehandelte Kristallscheibe (Probe 00) röntgentopographisch untersucht. Das Translationstopogramm dieser Scheibe (Fig. 4.18) zeigt bis auf einige wenige punktförmige Kontraste erhöhter Schwärzung, die am rechten Rand in einer Linie angeordnet sind, eine gleichmäßig über den gesamten abgebildeten Bereich verteilte topographische Intensität. Das dokumentiert die Perfektion dieser Kristallplatte. Sektionstopogramme (Fig. 4.19) zeigen das typische Interferenzmuster eines ungestörten, im Sinne der dynamischen Beugungstheorie "idealen" Kristalls mit Pendellösungsstreifen und bestätigen damit, daß der Kristall mit einer Ausnahme keine Defekte enthält. Defekte liegen nur an den Stellen mit "Fleck"-Kontrasten (engl. "spot")



Fig. 4.18: Translationstopogramm von Probe 00

erhöhter Intensität vor. Aus den Sektionstopogrammen, von denen einige diese "Flecke" schneiden, wird ersichtlich, daß diese Defekte an der Strahleneintrittsseite (=Rückseite) der Kristallplatte liegen. Bei diesen "Flecken", die sich zu einer Linie formierten, handelt es sich wahrscheinlich um einen Kratzer.



Fig. 4.19: Sektionstopogramm von Probe O0 (V: Vorderseite, R: Rückseite)

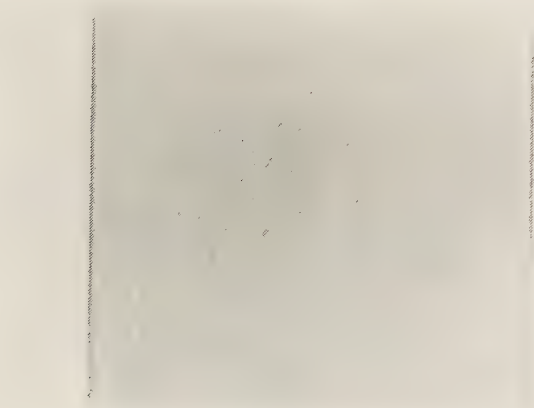


Fig. 4.20: Translationstopogramm von Probe O30

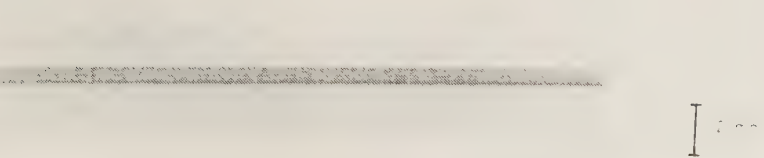


Fig. 4.21: Sektionstopogramm von Probe O30

Auch bei Probe O30 (ein Temperschritt von 12 h bei 1000°C) zeigen Translations- und Sektionstopogramme, daß der abgebildete Kristallbereich störungsfrei und perfekt ist (Fig. 4.20 und Fig. 4.21).

Bei den oben charakterisierten Kristallplatten O0 und O30 sind die reflektierten Röntgenintensitäten in beiden Fällen praktisch gleich niedrig, d.h. es liegt ein gleich niedriger Störungsgrad und gleich hohe Kristallperfektion vor.

Bei Scheibe O33 (Temperung für 0.25 h bei 1310°C gefolgt von 28 h bei 750°) ist die reflektierte Intensität jedoch doppelt so hoch wie bei O0 und O30. Das Translationstopogramm (Fig. 4.22) bestätige, daß diese Kristallscheibe erheblich stärker gestört ist. Es sind zahlreiche "Fleck"-Kontraste – und zwar anderer Art als die in Scheibe O0 – sichtbar, deren Dichte in Form konzentrischer Ringe variiert. Bei den Ringen handelt es sich um die in der Literatur eingehend beschriebenen "Wirbel" (engl. "swirls"). Die die "Wirbel" bildenden Flecken werden durch Ballungen von Punktdefekten verursacht.

Die im Translationstopogramm dieser Kristallplatte neben mechanischen Defekten (Kratzer) auf der Rückseite sichtbaren "Wirbel"-Kontraste sind erst relativ

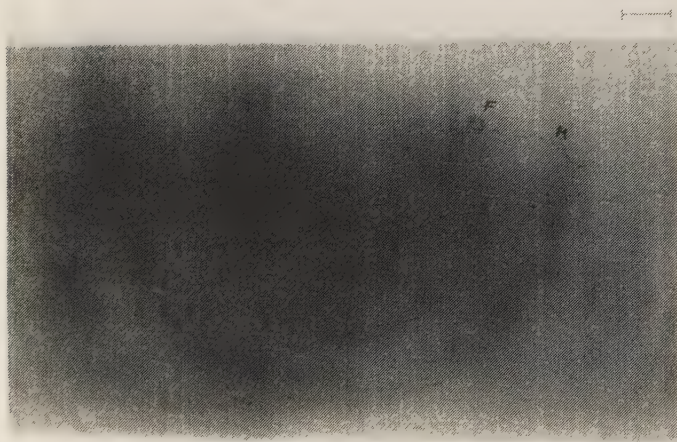


Fig. 4.22: Translationstopogramm von Probe O33

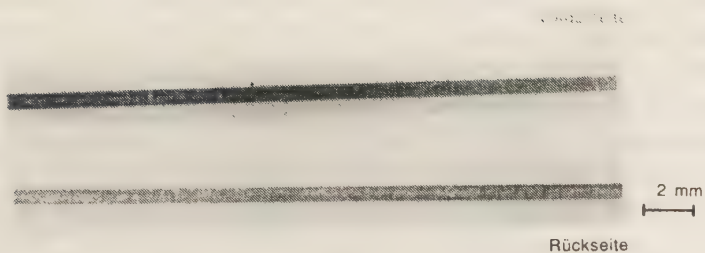


Fig. 4.23: Sektionstopogramm von Probe O33



Fig. 4.24: Translationstopogramm von Probe O31

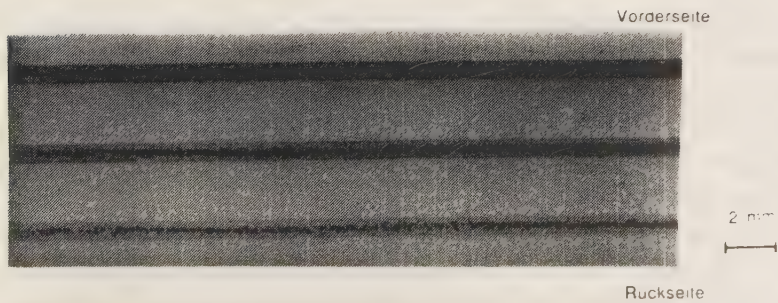


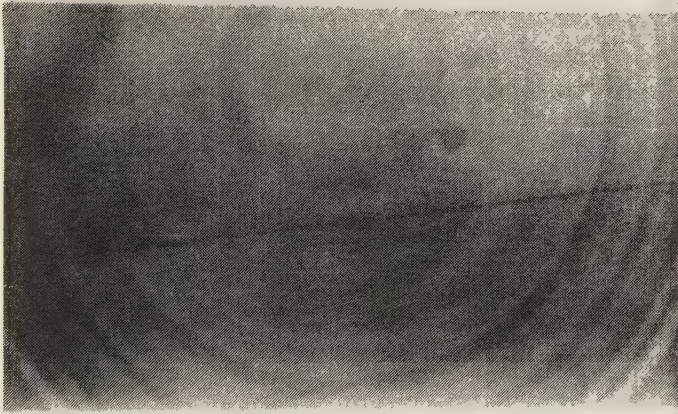
Fig. 4.25: Sektionstopogramme von Probe O31

schwach ausgeprägt. Im Sektionstopogramm (Fig. 4.23) zeigen sich sehr kleine Flecke in hoher Dichte, die fast gleichmäßig über die Tiefe verteilt angeordnet sind. Stellenweise scheint die Defektdichte in der Mitte des Scheibenquerschnitts geringer zu sein. Bei dieser Platte hatte während des kurzen Hochtemperaturschrittes bei 1310°C noch keine Ausdiffusion der die Wirbeldefekte verursachenden Fremdatome stattgefunden. Andererseits hat der lange Keimbildungsschritt (28 h bei 750°C) zu den beobachteten Punktdefektballungen geführt.

Bei Kristallplatte O31 lassen sich die im Translationstopogramm abgebildeten Wirbeldefekte gegenüber Probe O33 in deutlich verstärkter Form beobachten (Fig. 4.24).

In den Sektionstopogrammen (Fig. 4.25) zeigt sich ebenfalls ein deutlich verändertes Erscheinungsbild der Fleckdefekte gegenüber denen, die in Platte O33 beobachtet werden. Die Flecke sind hier sehr viel größer und in der Mitte des Scheibenquerschnitts findet sich deutlich ein breites Maximum der Fleckdichte. Bei diesem Hochtemperaturprogramm sind die bei 750°C zunächst erzeugten Kondensationskeime bei dem folgenden Temperschritt bei 1000°C gewachsen und zu einem geringen Teil gleichzeitig aus der Scheibenoberfläche in die Ofenatmosphäre ausdiffundiert. Ein nahezu gleiches Bild wird auch an Scheibe O32 beobachtet, jedoch ist die beobachtete Fleckdichte in der Mitte des Scheibenquerschnitts geringer als bei Scheibe O31. Diese Analyse entspricht dem geringeren Präzipitationsgrad, welcher auch aus der Bestimmung des verbliebenen gelösten Sauerstoffes mittels Infrarotspektroskopie (siehe Kap. 4.1) folgt (Fig. 4.26 und 4.27).

Scheibe O31 wurde halbiert und eine Hälfte (Probe O31A) einer weitergehenden Temperung für zusätzliche 24 h bei 1000°C unterworfen. Diese Scheibe zeigt durch die weitere thermische Behandlung, welche ein Weiterwachsen der Präzipitate bewirkte, ein stärker ausgeprägtes Bild der Wirbelkontraste. Durch die zunehmende Größe der Fleckdefekte hat das Bild bereits ein körniges Aussehen. An dieser Platte wurden eine ganze Serie von Sektionstopogrammen aufgenommen, um die dreidimensionale Anordnung der die Wirbeldefekte verursachenden Präzipitate in der Kristallplatte sichtbar zu machen. Fig. 4.28 zeigt einen stark vergrößerten Ausschnitt aus dem Translationstopogramm (links) und mehrere

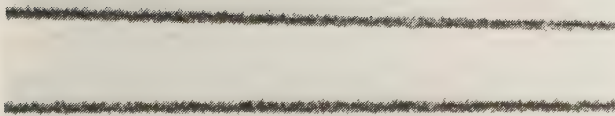


0.6 mm



Fig. 4.26: Translationstopogramm von Probe O32

Vorderseite



Rückseite

2 mm



Fig. 4.27: Sektionstopogramm von Probe O32

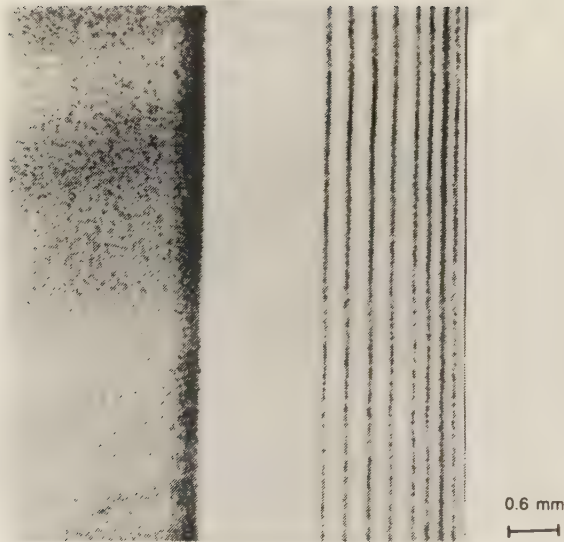


Fig. 4.28: Verschiedene Sektionstopogramme von Probe O31A (rechts) und Translationstopogramm (links) (vergrößerter Ausschnitt)

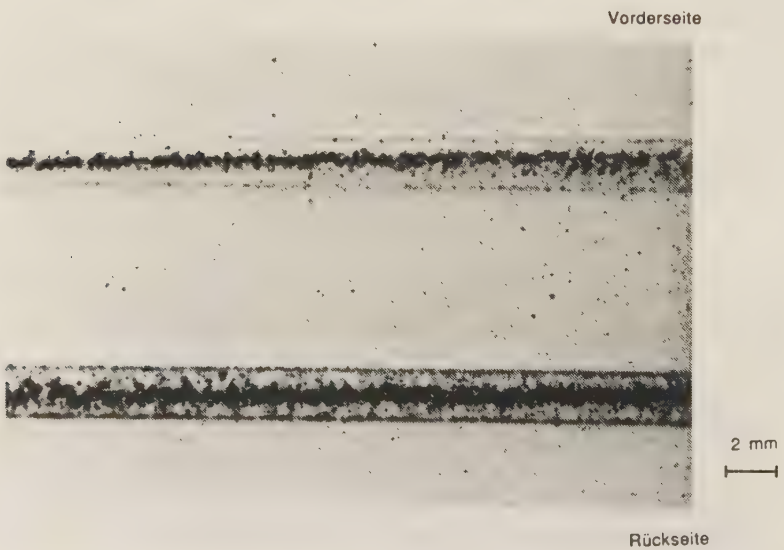


Fig. 4.29: Verschiedene Sektionstopogramme von Probe 31A (stark vergrößert)

Sektionstopogramme von eng nebeneinanderliegenden Kristallbereichen des gleichen Ausschnitts (rechts). In Fig. 4.29 sind diese Sektionstopogramme noch einmal stark vergrößert dargestellt. Diese beiden Abbildungen lassen sich wie folgt deuten: Die die dunklen Wirbelstreifen bildenden Ausscheidungen verlaufen in Form von gekrümmten Schichten durch den Plattenquerschnitt und zeichnen offensichtlich die Gestalt der Grenzfläche Kristall/Schmelze während der Einkristallzucht nach. Das heißt, Linien gleicher Defektdichte entsprechen der Kristallwachstumsfront zu einem bestimmten Zeitpunkt während der Zucht.

Das Oszillieren der Ausscheidungen im Kristall dokumentiert die zeitliche Verlagerung der Wachstumsfront mit den damit einhergehenden Fluktuationen in der Diffusionsschicht und damit des ungleichmäßigen Einbaus von Verunreinigungen.

Diese Beobachtungen führen zu folgendem Modell der Sauerstoffpräzipitation:

Als Folge der Segregation mit $k < 1$ baut sich eine Diffusionsrandschicht von wenigen mm Dicke vor der Wachstumsfront auf, in welcher ein effektiver Segregations- oder Verteilungskoeffizient $k_{eff} < k_0$ vorliegt. Die Diffusionsrandschicht ist in ihrer Dicke δ von den Bewegungen der Schmelze abhängig. Einerseits soll durch das gegensinnige Rotieren von Kristall und Schmelze δ konstant und so dünn wie möglich gehalten werden, andererseits bauen sich komplexe Systeme von mehr oder weniger stabilen Konvektionsströmungen in der Schmelze auf, welche ihrerseits Temperaturschwankungen und somit Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit verursachen. Dies alles führt zum oszillierenden Einbau der Punktdefekte, d.h. der Leerstellen, Silizium-Zwischengitteratome und der Dotierstoffe (Sauerstoff mit $k \geq 1$ und höherem Diffusionskoeffizient unterliegt diesem Effekt in einem weitaus geringerem Maße und wird somit mikroskopisch offensichtlich relativ homogen eingebaut).

Die Punktdefekte (Leerstellen und Si-Zwischengitteratome) liegen nach dem Abkühlen des Zuchtkristalls übersättigt im Kristall vor. Sie agglomerieren bereits beim Abkühlen sowie auch nach weiterer thermischer Behandlung zu Ballungen und erzeugen vor allem kleinste extrinsische Stapelfehlerscheibchen umgeben von geschlossenen Versetzungsringen. Hierher diffundieren bei Hochtemperaturschritten ($T > 750^\circ\text{C}$) die Sauerstoffatome ($D_{00} \approx 100 D_{00,P}$). Die

Punktdefektballungen ermöglichen heterogene Keimbildung der Sauerstoffpräzipitate. Als Folge unterbleibt die Keimbildung in den Gebieten zwischen den Schichten mit einer hohen Punktdefektdichte weitestgehend, da dort die Übersättigung zur (vor allem homogenen) Keimbildung nicht mehr ausreicht.

In sauerstofffreien FZ-Kristallen wird ein solches Fehlermuster nur nach Dekoration mit Metallatomen (z.B. Cu) beobachtet.

4.6 Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) Analysen

Untersucht wurden die Proben O0 (unbehandelt), O31 und O35. Die Analysen wurden mit einem kommerziellen ESR-Spektrometer der Fa. BRUKER bei 9.09 GHz und einer Temperatur von 13 K durchgeführt.

Während die Proben O0 und O31 mit Bor in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{14} \text{ at. cm}^{-3}$ dotiert sind, enthält die Probe O35 Phosphor in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{15} \text{ at. cm}^{-3}$. Bei der unbehandelten Probe sowie bei der Probe O31 mit dem maximalen Anteil an präzipitiertem Sauerstoff zeigen sich keine Resonanzen, bei Probe O35 läßt sich jedoch ein geringer Effekt beobachten (Fig. 4.30). Auf der Abszisse ist die magnetische Feldstärke B aufgetragen, die Ordinate zeigt die erste Ableitung der Absorption des eingestrahlten hochfrequenten Wechselfeldes. Die Absorptionsmaxima liegen bei Magnetfeldstärken von 3228 G, 3250 G und 3270 G, entsprechend g-Werten von 2.011, 1.998 und 1.985. Die Winkelabhängigkeit der Absorption ist gering. Die gemessenen Spektren entsprechen exakt den Angaben von SUEZAWA et al. (1983), die an bei 650°C getemperten Proben ebenfalls Absorptionsmaxima bei denselben g-Werten von 2.011, 1.998 und 1.985 fanden. Die Absorptionsmaxima bei $g = 2.011$ und $g = 1.985$ wurden von den Autoren auch an unbehandelten Proben gefunden und werden der Dotierung der Proben mit Phosphor in einer Konzentration von $1.4 \cdot 10^{14} \text{ at. cm}^{-3}$ zugeschrieben. Dementsprechend können bei den bordotierten Proben diese ESR-Absorptionsmaxima nicht gemessen werden.

Das Absorptionsmaximum bei $g = 1.9985$ wurde von SUEZAWA et al. (1983) nur bei solchen Proben gefunden, die bei ca. 650°C getempert worden waren. Es korrelierte in seiner Ausprägung mit Änderungen des Sauerstoffgehaltes. Auch

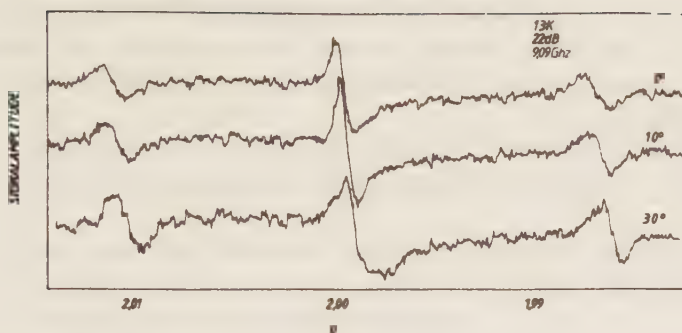


Fig. 4.30: ESR Spektrum der Probe O35

Temperatur : 13 K
 Dämpfung : 22 dB
 Messorientierung : parallel [111]

innerhalb dieser Arbeit wurde dieses ESR-Signal nur bei der entsprechend getemperten Probe O35 beobachtet, während es bei den Proben O0 und O31 nicht nachgewiesen werden konnte, obwohl Probe O31 einen weitaus höheren Anteil an ausgeschiedenem SiO_x enthielt.

Folgt man der Ansicht von SUEZAWA et al. (1983), so läßt sich der Schluß ziehen, daß der Sauerstoff nach einer Temperung bei 635°C oder 650°C in einer tetraedrischen Umgebung vorliegt, da die Resonanzkurven denen des substitutionell auf Tetraederplätzen des Siliziumgitters eingebauten Phosphors entsprachen; das heißt, durch die Temperbehandlung haben sich in periodischer Abfolge orientierte SiO_4 -Tetraeder gebildet.

Die von WÖRNER und SCHIRMER (1986) gefundene starke Winkelabhängigkeit der Resonanzen wurde weder von SUEZAWA et al. (1983) noch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet. Da die von WÖRNER und SCHIRMER (1986) analysierten Proben im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit verwendeten Material einen hohen Kohlenstoffanteil aufwiesen, läßt sich auch vermuten, daß die starke Winkelabhängigkeit der Resonanzen, die von diesen Autoren beschrieben wurde, auf SiC-Ausscheidungen zurückzuführen ist. Zumindest scheint die Schlußfolgerung, daß diese Winkelabhängigkeit auf der Streuung von Elektronen an Coesit-Ausschei-

dungen beruht, unwahrscheinlich. Die Beobachtung, daß der ausgeschiedene Sauerstoff in tetraedischer Umgebung vorliegt, läßt den Schluß zu, daß es sich bei den sogenannten 'Neuen Donatoren' (New Donors) um Akkumulationen von $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern handelt.

5. Eigene Untersuchungen im System Silizium – Bor

5.1 Herstellung bordotierter Schichten

Für die Herstellung der Proben mit bordotierten Oberflächen wurden – neben dem Verfahren der Ionenimplantation – verschiedene Diffusionsverfahren angewandt.

Dabei müssen die Diffusionsverfahren nochmals unterteilt werden in Prozesse, die Bornitrid (BN), Bortribromid (BBr_3) oder einen durch Sol-Gel-Technik aufgetragenen Borglasfilm als Quelle verwenden.

5.1.1 Ionenimplantation

Bei der Ionenimplantation werden ionisierte Atome auf eine bestimmte Energie beschleunigt und in einen Halbleiterkristall geschossen (Fig. 5.1).

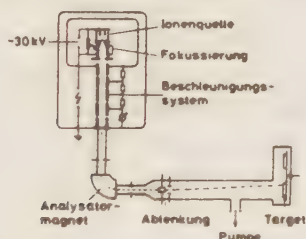


Fig. 5.1: Schema einer Ionenimplantationsanlage
(Aus: SCHLACHETZKI und MÜNCH, 1978)

Die ionisierten Dotierstoffatome, in diesem Fall B^+ , werden mit Spannungen zwischen 10 und 30 kV aus der BF_3 -Quelle extrahiert und fokussiert. Im Beschleunigungssystem erfolgt die Beschleunigung auf Energien zwischen 10 und 150 keV. Ein Analysatormagnet separiert unerwünschte Ionen aus dem Strahl, der schließlich rasterförmig über die Siliziumscheibe geführt wird.

Die Konzentrationsverteilung der implantierten Atome folgt einer symmetrischen Gauß-Kurve mit der mittleren Reichweite R und der Standardabweichung ΔR :

$$c(x) = (\Phi / (2 \pi r)^{1/2}) \cdot \exp(-(x - R)^2 / 2 \Delta R^2)$$

c : Zahl der Atome

x : Eindringtiefe im Kristall

R : Reichweite der Ionen

ΔR : Standardabweichung der Verteilung

Φ : Dosis, das heißt Gesamtzahl, der implantierten Ionen

Für die Reichweite R der Ionen gibt es keine exakte mathematische Beziehung, jedoch sind brauchbare empirische Werte tabelliert (z.B. GIBBONS et al., 1975). Die mittlere Reichweite R ist annähernd proportional zur Ionenenergie und umgekehrt proportional zur Ionenmasse und zur Dichte des Kristalls (RUGE, 1975).

Die Reichweite der Ionen kann durch den sogenannten "Kanaleffekt" ("channeling effect") sehr stark erhöht sein (z.B. KLEBER, 1977). "Channeling" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die eingestrahnten Ionen in Kanälen entlang niedrig indizierter Richtungen relativ weit ohne Wechselwirkung mit dem Gitter geführt werden (in der Diamantstruktur z. B. entlang $\langle 110 \rangle$). Zur Vermeidung dieses Effekts wird die Oberfläche einer parallel zu (111) orientierten Siliziumkristallscheibe während der Implantation um 7° gegen den einfallenden Strahl verkippt.

Die Ionenimplantation kann im Gegensatz zu den Diffusionsverfahren bei Raumtemperatur vorgenommen werden, allerdings ist zur Ausheilung von Strahlenschäden und zur Aktivierung der Boratome eine anschließende kurze Temperung notwendig, die thermische Belastung des Kristalls ist aber geringer als bei Diffusionsverfahren.

Die implantierte Dosis kann während des Prozesses gemessen werden, dadurch läßt sich die Konzentration implantierter Fremdatome sehr genau einstellen.

Die Ionenimplantation läßt sich trotz der aufgeführten Vorteile nicht als Ersatz für die Diffusionsverfahren verwenden, da der apparative Aufwand für dieses Verfahren erheblich ist und sich extrem hohe Dotierstoffkonzentrationen in vielen Fällen nur mit Diffusionsverfahren erzielen lassen.

5.1.1.1 Durch Ionenimplantation erzeugte Defekte

Die Implantation der Borionen erzeugt im Siliziumkristall Strahlenschäden, die im wesentlichen aus Frenkel-Defekten und extrinsischen Stapelfehlern bestehen (RAVI, 1981). Abhängig von der Temperatur des bestrahlten Siliziums können auch nichtkristalline Bereiche mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm entstehen.

5.1.1.2 Ausheilen der Strahlenschäden in den implantierten Kristallen durch Rapid Thermal Processing (RTP)

Auf die Ionenimplantation folgt ein kurzer Hochtemperaturschritt, bei dem die durch die Implantation entstandenen Defekte ausheilen und die Boratome substitutionelle Gitterplätze einnehmen. Oblicherweise wird dazu eine Temperung in einem herkömmlichen Diffusionsofen bei Temperaturen von 900°C für 60 min angewendet. Da dieses Verfahren die Defekte nicht vollständig beseitigt und teilweise auch andere Defekte durch die Temperung entstehen, wurden verschiedene neue Verfahren entwickelt, die zu einer Verringerung der Defektdichte im Siliziumkristall führen. Eines dieser Verfahren wird als 'Rapid Thermal Processing' (RTP) bezeichnet und basiert auf dem in Kap. 3.2.2.2 beschriebenen Prinzip der schnellen Aufheiz- und Abkühlcharakteristik eines Wolframlampensofens.

Das Ausheilen der Strahlenschäden erfolgte innerhalb dieser Arbeit in einem RTP Ofen der Fa. AG Associates mit der Modellbezeichnung "Heatpulse 2101". Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $60^{\circ}\text{C s}^{-1}$, die Temperzeit 1 min bei 1000°C, die Abkühlgeschwindigkeit $100^{\circ}\text{C s}^{-1}$. Das Ausheilen der Strahlenschäden wurde an allen 5 implantierten Proben durchgeführt.

5.1.1.3 Herstellung der durch Borimplantation dotierten Schichten

Die Vorbereitung der Scheiben zur Bordotierung durch Ionenimplantation erforderte folgende Schritte:

- a) Reinigung der Kristalle (s. Kapitel 3.1)
- b) Oxidation der Einkristalle in einem Temperofen bei 1100°C für 30 min in H₂O–Dampfatosphäre (40 % H₂O, 60 % O₂). Dadurch entsteht auf der Oberfläche eine Oxidschicht von ca. 320 nm Dicke
- c) Ätzen der oxidierten Einkristalle in 5 Vol.-%iger HF für 2 min. Dadurch verringert sich die Oxiddicke auf 270 nm
- d) Ionenimplantation (s. Kap. 5.2)

Für die Borimplantation wurde BF₃ als Quelle eingesetzt. Die Energie der Ionen betrug 110 keV. Die in der Implantationsanlage gemessene Dosis betrug $9 \cdot 10^{13} \text{ at. cm}^{-2}$. Die mittlere Eindringtiefe in Silizium beträgt bei diesen Parametern 350 nm bei einer Standardabweichung von $\Delta R = 65 \text{ nm}$. Die derart hergestellten Proben erhielten die Bezeichnungen B1–B5.

5.1.2 Sol–Gel Technik zur Dotierung von Silizium

Das Bor aus den üblicherweise in der Halbleiterindustrie verwendeten festen und gasförmigen Dotierstoffquellen wird während der Temperung durch Gasphasentransport auf die Kristalloberfläche gebracht, wodurch die Gleichmäßigkeit der Verteilung durch die Gasdynamik im Diffusionsofen beeinflusst wird. Geringe Mengen von Feuchtigkeit beeinflussen ebenfalls sehr stark die Dotierstoffquellen wie BBr₃ oder BN.

Von der Fa. Riedel-de-Häen wurde eine Sol–Gel–Lösung entwickelt, die sich durch Auftropfen auf die Siliziumscheibe und darauffolgendes Schleudern gleichmäßig verteilen läßt und die unempfindlich gegen Feuchtigkeit ist. Diese Sol–Gel–Dotierlösung besteht aus Ethanol, Tetramethoxysilan (Si(CH₃O)₄) und H₂O im Verhältnis 15:4:1. Das verwendete Tetramethoxysilan war mit 3.9 at. % Bor dotiert (SIEVERT, 1984). 5 cm³ der Dotierlösung wurden mit einer automatischen Pipette auf die Einkristallscheiben gegeben, der anschließend mit 4000 Umdrehungen pro Minute 30 s lang rotiert wurde. Dadurch wurde eine gleichmäßige Verteilung der Lösung auf dem Kristall erreicht. Die Dicke des Films auf der Oberfläche betrug nach dieser Prozedur $4500 \text{ Å} \pm 200 \text{ Å}$. Darauf folgte eine 15 min dauernde Temperung der Proben bei 180°C unter reiner N₂–Atmosphäre, wodurch der Großteil der organischen Bestandteile aus dem Film verdampft.

Anschließend wurden die Proben in einem Diffusionsofen nach folgendem Programm getempert:

- a) Beladen des Ofens bei 750°C unter N_2/O_2 Atmosphäre im Verhältnis 100:1 (5 l min⁻¹ N_2 , 0.05 l min⁻¹ O_2)
- b) Stabilisierung des Temperaturprofils im Ofen für 15 min bei 750°C
- c) Aufheizen des Ofens auf 1100°C mit einer Geschwindigkeit von 5°C min⁻¹
- d) 60 min Diffusion bei 1100°C
- e) Abkühlen auf 750°C mit 2.5°C min⁻¹
- f) Oxidation der Scheiben bei 750°C für 30 min in einer H_2O/O_2 -Atmosphäre im Verhältnis 2:3 (2 l min⁻¹ H_2O -Dampf, 3 l min⁻¹ O_2)
- g) Entladen des Ofens

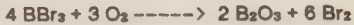
Im Anschluß an den Temperprozeß wurde das Glas auf der Oberfläche des Kristalls mit HF (25%) abgeätzt und das Material gereinigt. Nach dieser Behandlung war die Oberfläche des Kristalls hydrophil und stellenweise dunkel verfärbt. Diese Beschaffenheit der Oberfläche ließ sich auch durch mehrfaches Ätzen mit Flußsäure nicht verändern. Daraus läßt sich schließen, daß sich in der Oberfläche eine neue Phase unbekannter Zusammensetzung gebildet hatte. Mit dieser Methode wurden die Proben B6-B13 hergestellt.

5.1.3 Dotierung der Proben aus einer gasförmigen BBr_3 -Quelle

Im Gegensatz zur Ionenimplantation und zur Sol-Gel-Technik wird die Dotierung mit BBr_3 als Diffusionsquelle bereits sehr lange industriell angewandt.

BBr_3 ist bei Raumtemperatur flüssig und hat bei 25°C einen Dampfdruck von 7980 Pa. Die Lösung reagiert bei Kontakt mit Wasser oder Luftfeuchte heftig zu einem weißen Pulver, das zum größten Teil aus Metaborsäure (HBO_3) besteht. Deshalb ist eine Aufbewahrung nur in geschlossenen Glasbehältern unter reiner N_2 -Atmosphäre möglich. Die Glasbehälter haben je einen Einlaß- und einen Auslaßstutzen, die mit Teflondichtungen an eine N_2 -Zuleitung und an den Kieselglastubus im Diffusionsofen angeschlossen werden. Während des Dotiervorgangs wird N_2 mit einer Durchflußmenge von 100 cm³ min⁻¹ durch den Glasbehälter geleitet. BBr_3 löst sich dabei in dem durchgeleiteten Stickstoff

und wird auf diese Weise in den Diffusionsraum geführt. Dort reagiert Bortribromid bei 1100°C nach folgender Gleichung mit O₂ zu B₂O₃:



Das Borglas reagiert mit dem Silizium nach folgender Gleichung:



Dabei entsteht ein mit substitutionell gelösten Boratomen hochdotierter Oberflächenbereich im Silizium.

Die Dotierung des Probenmaterials mit BBr₃ wurde wie folgt durchgeführt:

- a) Beladung des Diffusionsofens mit den Proben bei 750°C
- b) Stabilisierung des Temperaturprofils im Ofen für 15 min unter einem Gasfluß von 8 l min⁻¹ N₂ und 1 l min⁻¹ O₂
- c) Aufheizen des Ofens auf 1100°C mit einer Geschwindigkeit von 3°C min⁻¹
- d) Umschalten des Gasflusses auf 5 l min⁻¹ N₂, 0,5 l min⁻¹ O₂ für 20 min zur Vorbereitung des Dotierprozesses
- e) Zuschalten des mit BBr₃ gesättigten N₂ (0,08 l min⁻¹) über eine zweite Einlaßöffnung im Diffusionsofen für eine Dauer von 30 min (*Belegungsschritt*)
- f) Abschaltung des N₂/BBr₃ Gasflusses; Eindiffusion des Bors für 150 min (*Diffusionsschritt*)
- g) Umschalten des Gasflusses auf 5 cm³ min⁻¹ N₂ und Abkühlung des Ofens auf 750°C mit einer Geschwindigkeit von 3°C min⁻¹
- h) Entladen des Ofens
- i) Entfernen des Oberflächenoxids mit HF (5%) und Reinigung der Kristalle in destilliertem Wasser

Die Proben haben nach der Reinigung eine hydrophobe Oberfläche, wie sie auch undotiertes Silizium aufweist. Auf diese Art wurden die Proben B14 bis B18 dotiert.

5.1.4 Dotierung aus einer Feststoffquelle: Bornitrid (BN)

Ebenso wie Bortribromid (BBr_3) wird Bornitrid (BN_c - Graphit-Modifikation des Bornitrids) als Dotierstoffquelle in der Siliziumtechnologie seit langer Zeit eingesetzt.

Das Bornitrid liegt in Form von 2 mm dicken Scheiben mit einem Durchmesser, der dem der zu dotierenden Siliziumscheiben entspricht, vor. Die Scheiben werden aus BN_c -Pulver durch Sintern hergestellt, wobei ein Anteil von 5% B_2O_3 als Bindemittel zugesetzt wird. Oblicherweise werden bei diesem Dotierverfahren nur Sauerstoff und Stickstoff als Prozeßgase benutzt (Standardprozeß).

Das B_2O_3 ist hygroskopisch, deshalb müssen die BN_c -Scheiben in mit N_2 gespülten Öfen bei 180°C aufbewahrt und in geschlossenen Behältern zum Temperofen transportiert werden. Die Gleichförmigkeit der Dotierstoffkonzentration im Silizium ist bei Verwendung von BN-Quellen nur gering. Nicht zuletzt erhöht dieses Verfahren die Defektdichte auf den Siliziumoberflächen mehr als andere Dotierverfahren; der Grund dafür ist bisher nicht eindeutig bekannt.

Aus diesen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Ersatzverfahren für den Standardprozeß erprobt.

Bereits 1973 haben RUPPRECHT und STACH den Zusatz von H_2O während der Dotierphase diskutiert und dies mit einer geringeren Defektdichte auf dem dotierten Silizium begründet.

B_2O_3 reagiert dabei mit H_2O nach folgender Gleichung zu Borsäure (HBO_2) :



Diese Methode fand aber bisher keine oder nur geringe Anwendung in der Halbleiterindustrie. Dafür gibt es folgenden Grund:

Borsäure (HBO_2) hat gegenüber B_2O_3 bei 950°C einen um einen Faktor von ca. 10^4 höheren Dampfdruck, was gegenüber dem Standardprozeß eine wesentlich kürzere

Dotierungszeit bei niedrigerer Temperatur erfordert, wenn man die gleichen Dotierstoffkonzentrationen in der Siliziumoberfläche erreichen will. Die Wasserzugabe muß außerdem während des Prozesses und von Prozeßdurchlauf zu Prozeßdurchlauf exakt kontrolliert werden, da die Produktionsverfahren gleichmäßige Parameter erfordern. Die Zugabe des Wasserdampfes beträgt nur ca. 100 cm³ während einer Dauer von maximal einer Minute; das heißt, mit herkömmlichen Ventilen und Durchflußreglern ergeben sich zu große Schwankungen der Durchflußmengen, die in nicht tolerierbaren Schwankungen der Dotierstoffkonzentrationen resultieren.

Es war zu erwarten, daß sich durch die Einführung computergesteuerter Gasflußregler, die eine Regelgenauigkeit von kleiner 1% erlauben, und die Verwendung von reinem H₂ an Stelle von H₂O, der Großteil der oben beschriebenen Probleme umgehen läßt.

Ein derartiger Prozeß wurde im Rahmen dieser Arbeit erprobt und optimiert und wird im weiteren Verlauf der Arbeit als H₂-Prozeß bezeichnet. Eine exakte Beschreibung des Verfahrens findet sich im Kapitel 5.8.5.

5.1.4.1 Vorbereitung der BN-Scheiben

Die Dotierung aus BN-Quellen erfordert im allgemeinen eine aufwendige Vorbereitung des Dotiermaterials, bevor es im Temperofen eingesetzt werden kann. Dabei wurden die Bornitrid-Scheiben nach folgendem Prozeß gereinigt:

- a) Entfernung organischer Rückstände durch Reinigung in Trichlorethan und Aceton für jeweils 2 min
- b) 5 min Spülen in destilliertem Wasser
- c) Ätzen in HF (25 Vol.%) für 1 min
- d) Spülen in destilliertem Wasser für 5 min
- e) Trocknen der Scheiben bei 350°C unter reinem N₂ für eine Stunde

Im Anschluß an den Reinigungs- und Trocknungsprozeß wurden die Oberflächen der BN-Scheiben in einem Temperofen nach folgendem Schema aktiviert:

- a) Beladen des Ofens bei 300°C in N₂-Atmosphäre
- b) Aufheizen des Ofens auf 980°C mit einer Geschwindigkeit von 2°C min⁻¹ unter N₂
- c) Bei Erreichen von 980°C Umschalten des Gasflusses auf O₂/N₂ im Verhältnis 1 : 1 und Oxidation der Scheiben für 60 min
- d) Abkühlen auf 950°C (spätere Einsatztemperatur im Prozeß) unter reinem N₂ und Stabilisierung der Oberflächen für 30 min
- e) Abkühlen auf 750°C unter reinem N₂ und Entladen des Diffusionsofens.

Während der Oxidation (Schritt c)) reagiert BN mit O₂ nach folgender Gleichung zu B₂O₃ :



Das entstehende Borglas bildet auf der Oberfläche der Bornitrid-Scheibe einen dünnen und gleichmäßigen Film, der die eigentliche Dotierstoffquelle darstellt.

5.1.4.2 Vorbereitung des Siliziums zur Diffusion

Nach der Reinigung der Proben wurden die Siliziumscheiben zusammen mit den BN-Scheiben auf ein Trägerboot aus Kieselglas gestellt. Auf dem Träger befanden sich 12 Schlitz für BN-Scheiben und doppelt so viele für die Siliziumscheiben. Je 2 Siliziumscheiben wurden gegenüber einer BN-Scheibe so aufgestellt, daß die zu dotierende Oberfläche des Siliziumkristalls der BN-Scheibe gegenüberstand.

5.1.4.3 Dotierung der Proben aus einer BN-Quelle: Standardprozeß

Die Dotierung erfolgte nach folgendem Diffusionsverfahren:

- a) Beladen des Ofens unter N₂-Atmosphäre bei 750°C
- b) Temperaturstabilisierung unter N₂-Atmosphäre für 20 min bei 750°C
- c) Aufheizen des Ofens unter N₂-Atmosphäre mit 4°C min⁻¹ auf 950°C (N₂)

- d) Stabilisierung der Ofentemperatur unter N_2 Atmosphäre bei $950^\circ C$ für 10 min
- e) Umschalten des Gasflusses auf N_2/O_2 im Verhältnis 8:1 für 45 min
- f) Umschalten auf reines N_2 für 10 min
- g) Abkühlen auf $750^\circ C$ mit $2.5^\circ C \text{ min}^{-1}$ und Entladen des Ofens
- h) Reinigung der Scheiben in 25 Vol.%iger HF für 10 min und Spülen in destilliertem Wasser

Die Probenoberfläche ist nach diesem Prozeß an einigen Stellen hydrophil, an anderen hydrophob. Das deutet daraufhin, daß sich in der Siliziumoberfläche partiell eine nichtoxidische Fremdphase, möglicherweise eine Silizium-Bor-Verbindung gebildet hat. Mit dieser Methode wurden die Proben B19 und B20 dotiert.

5.1.4.4 Dotierung der Proben aus einer BN-Quelle: H_2 -Prozeß

Die Dotierung der Proben erfolgte nach folgendem Temperprozeß:

- a) Beladen des Ofens unter N_2 -Atmosphäre bei $750^\circ C$
- b) Temperaturstabilisierung unter N_2 -Atmosphäre für 20 min bei $750^\circ C$
- c) Aufheizen des Ofens unter N_2 -Atmosphäre mit $3^\circ C \text{ min}^{-1}$ auf $900^\circ C$
- d) Stabilisierung der Temperatur unter N_2/O_2 -Atmosphäre (je 0.5 l min^{-1}) bei $900^\circ C$ für 15 min
- e) Zugabe von $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} H_2$ für 30 s bis 480 s, je nach Probe (eigentliche Dotierphase)
- f) Umschalten des Gasflusses auf reines N_2 für 60 min
- g) Abkühlen auf $750^\circ C$ mit $2.5^\circ C \text{ min}^{-1}$ und Entladen des Ofens
- h) Reinigung der Scheiben in 25 Vol.%iger HF für 10 min und Spülen in destilliertem Wasser

Durch die Dotierung bildet sich auf der Siliziumoberfläche ein geschlossener, hellgrauer, hydrophiler Film, der in Flußsäure unlöslich ist. Auch hier wurde das Vorliegen einer nicht oxidischen Fremdphase (SiB_x) in der Oberfläche vermutet.

Mit diesem Verfahren wurden die Proben B21–B36 dotiert, die während Schritt e)

unterschiedlichen Dotierzeiten unterworfen waren (s. Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1 Dotierzyklen der Proben B21 – B36

Probe	H ₂ -Dotierzeit (sec.)
B21, B22	480
B23, B24	420
B25, B26	360
B27, B28	240
B29, B30	180
B31, B32	120
B33, B34	60
B35, B36	30

Die Proben B23–B36 dienten lediglich zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes als Funktion der H₂-Dotierzeit und wurden nicht weiter analysiert.

5.2 Ergebnisse der Versetzungsätzung und der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen

5.2.1 Dotierung durch Ionenimplantation

Die Proben B1–B5 zeigen weder an der Probenoberfläche noch in der Spaltfläche Ätzgruben. Dies zeigt, daß nahezu alle durch den Prozeß entstandenen Strukturfehler durch die RTP-Temperung ausgeheilt werden.

Lediglich in der Probe B2 fanden sich an einigen Stellen in ca. 5 µm Tiefe innerhalb der Spaltfläche unregelmäßige Ätzgruben (Fig. 5.2). Zwischen diesen Ätzgruben und der Bruchkante ist das Material hell verfärbt. Diese Probe wurde an dieser Stelle nicht wie die übrigen Proben gebrochen, sondern mit einem Diamanten angeritzt. Insofern resultieren diese Ätzgruben vermutlich aus dem Ritzvorgang.

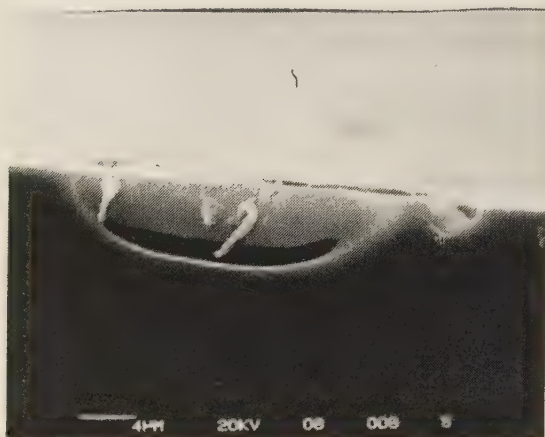


Fig. 6.2: REM-Aufnahme von Ätzfiguren auf Probe B2

5.2.2 Dotierstoffquelle Borglas (Sol-Gel-Technik)

Die mit der Sol-Gel-Technik dotierten Proben weisen an der Probenoberfläche zahlreiche flache Ätzgruben mit einer lateralen Ausdehnung von ca. $20\text{ }\mu\text{m}$ bis $50\text{ }\mu\text{m}$ und einer Tiefe von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ auf. Diese Gruben haben einen glatten, abgerundeten Rand und zeigen keine ausgezeichnete kristallographische Orientierung. In der Spaltfläche der Kristalle findet man viele flache Ätzgruben von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser sowie wenige tiefe Gruben von ca. $8\text{ }\mu\text{m}$ Länge, deren Längskanten in einem 60° Winkel oder parallel zueinander und zur Bruchkante entlang $\langle 110 \rangle$ Richtungen orientiert sind (Fig.5.3).

In Fig. 5.4 erkennt man auf der Bruchkante eine flache Grube, die durch die Bruchkante angeschnitten wurde. Man sieht, daß von diesen flachen Gruben keine Ätzgruben ausgehen, mithin scheint die Umgebung dieser Strukturen frei von Versetzungen zu sein. Eine Beziehung zwischen diesen Ätzgruben und den dunklen Flecken auf der Kristalloberfläche, die durch Ätzen in reiner Flußsäure nicht zu entfernen waren (s. Kap. 5.1.2), konnte nicht gefunden werden, möglicherweise wurde aber hier eine Fremdphase aus dem Kristall herausgeätzt.

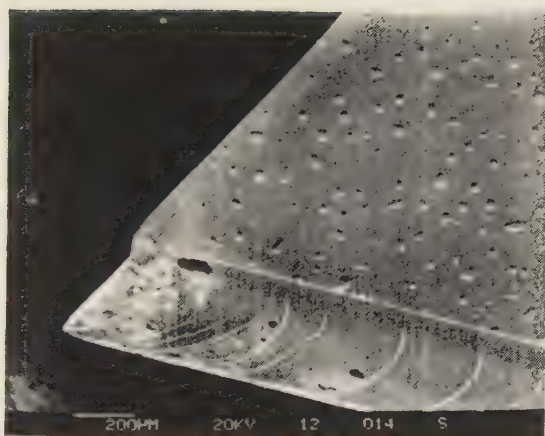


Fig. 5.3: REM-Aufnahme von Probe B6: Blick auf Oberfläche und Spaltfläche

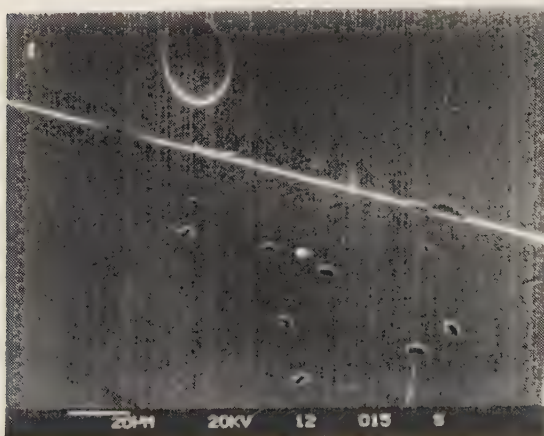


Fig. 5.4: REM-Aufnahme von Probe B6: Blick auf eine von der Bruchkante durchschnitene Ätzgrube

5.2.3 Dotierstoffquelle BBr₃

Von allen untersuchten Proben zeigen die durch BBr₃ dotierten Proben die höchste Versetzungsdichte. Fig. 5.5 zeigt eine Aufnahme der Oberfläche der Probe B14, die zahlreiche Ätzgruben aufweist. Diese Ätzgruben haben trigonalen Habitus, die Kanten sind entlang von $\langle 110 \rangle$ -Richtungen gleichförmig ausgebildet und haben eine Länge von ca. 5 μm bis 10 μm .



Fig. 5.5: REM-Aufnahme der Oberfläche von Probe B14

Größe und Dichte der Ätzgruben in der Spaltfläche entsprechen denen der Gruben in der Oberfläche. Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man, daß die Gruben in der Oberfläche einen flachen Boden haben (Fig. 5.6), wohingegen die Ätzgruben in der Spaltfläche trichterförmig in einer Vertiefung enden (Fig. 5.7).

Die Defektzone in der Spaltfläche ist durch eine ca. 30 μm tiefe defektfreie Schicht von der Oberfläche getrennt (Fig. 5.5). Dies weist darauf hin, daß die Ätzgruben in der Oberfläche und in der Spaltfläche unabhängig voneinander entstanden sind, was durch die röntgentopographischen Analysen (siehe Kap. 5.3.1) bestätigt wird.

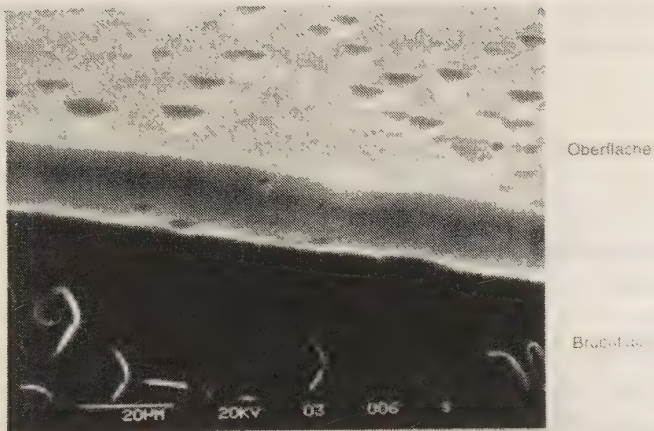


Fig. 5.6: REM-Aufnahme der angeätzten Oberfläche von Probe B14

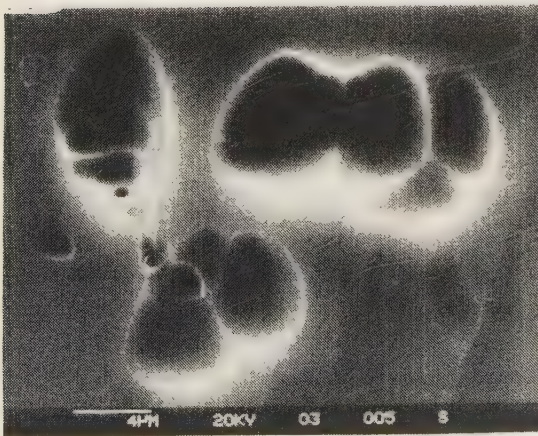


Fig. 5.7: Vergrößerter Ausschnitt aus Fig. 5.6 (Spaltfläche)

Größe und Form der flachen Strukturen in der Oberfläche entsprechen den von HEIMANN (1982) beschriebenen Ätzgruben, die durch Stapelfehler verursacht werden, während die tiefen Ätzgruben in der Spaltfläche sich D-Gruben zuordnen lassen, deren Ursache Versetzungen sind.

5.2.4 Dotierstoffquelle BN: Standard- und H₂-Prozeß

Da die mit BN ohne Zusatz von H₂ dotierten Proben (Standardprozeß) bereits ohne Versetzungsätzung eine Vielzahl von Defekten an der Oberfläche zeigen, die im Habitus angeätzten Versetzungen gleichen, wurden Proben unmittelbar nach der Dotierphase in einem REM mit angeschlossenem wellenlängendispersiven Röntgenspektrometer untersucht, ohne daß eine Versetzungsätzung durchgeführt wurde. Das verwendete Spektrometer bot die Möglichkeit, Bor mit der Elektronenmikrosonde nachzuweisen. Fig. 5.8 und 5.9 zeigen Aufnahmen der Defekte auf den Oberflächen der Proben.

Die Oberflächen der Proben enthalten kleine stäbchen- oder plättchenförmige Erscheinungen, von denen die meisten im Sekundärelektronenbild (Fig. 5.8) dunkel mit hellem Saumerscheinen. Im Rückstreuelektronenbild (Fig. 5.9) sind die gleichen Teilchen gegenüber der Siliziummatrix dunkel.

Bei diesen Kontrasten handelt es sich offensichtlich um Löcher, in denen sich vor der Analyse plättchen- oder stäbchenförmige Ausscheidungen befanden. Die Defekte sind mit ihrer Längsachse stets parallel zu $\langle 110 \rangle$ orientiert und haben eine Länge von ca. 0.1 μm bis ca. 1 μm .

Ein Teil der Erscheinungen im oberen rechten Bildteil von Fig. 5.8 zeigt im Sekundärelektronenbild hellen Kontrast und ist im Rückstreuelektronenbild (Fig. 5.9) deutlich heller als die übrigen Erscheinungen. Das ist ein Hinweis darauf, daß sich in diesen Löchern ein leichteres Element als Silizium befindet. Eine wellenlängendispersive Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung zeigt eine geringfügig erhöhte Intensität der Bor-K α -Strahlung in diesem Bereich, der Effekt ist jedoch zu gering, um eine quantitative Analyse durchführen zu können. Trotzdem läßt sich feststellen, daß in diesen Löchern eine Phase vorliegt, die zu einem Großteil aus Bor

besteht, da das verwendete Spektrometer erst bei sehr großen Konzentrationen (> 10 at. %) K_{α} -Strahlung von Bor registrieren kann.



Fig. 5.8: REM-Sekundärelektronenaufnahme einer ungeätzten Siliziumprobe nach der Dotierung

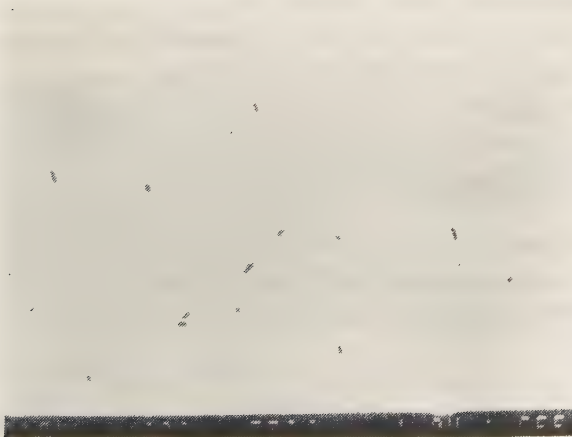


Fig. 5.9: REM-Rückstreuelektronenaufnahme einer ungeätzten Siliziumprobe nach der Dotierung

Eine nachträgliche Oxidation bei 750°C unter H₂O Atmosphäre (Normaldruck) vergrößert die vorhandenen Defektstrukturen (Fig. 5.10).

Es zeigte sich, daß die Oxidation der Kristalle Defektnarben an der Oberfläche erzeugte, die an angeätzten jedoch nicht oxidierten Kristallen nicht zu finden waren.

Fig. 5.11 zeigt die REM-Aufnahme eines Si Kristalls, der nach der Dotierung angeätzt wurde.

Die Spaltfläche sowie die Oberfläche sind weitgehend frei von 'alten' Versetzungen (die verwendete Ätzlösung macht in der kurzen Ätzzeit lediglich die Versetzungen sichtbar, an denen sich bereits Cottrell-Wolken angelagert haben). Auf den Probenoberflächen zeigen sich aber im Abstand von einigen Mikrometern Erhebungen, die im Inneren eine plättchenförmige Ausscheidung enthalten. Der Hügel um diese Ausscheidungen herum entsteht durch die hohe Dotierung mit Bor in diesem Bereich, denn die Ätzlösung trägt einen Teil der Kristalloberfläche ab, der um so geringer ist, je höher der Anteil gelösten Bors im Silizium ist. Daraus läßt sich folgende Schlußfolgerung ziehen: Die orientierten Strukturen auf den Kristalloberflächen, die im REM Ätzgruben gleichen, sind Ausscheidungen einer borreichen Phase, die sich parallel zu {111}-Flächen im Silizium gebildet haben. Diese endotaktischen Ausscheidungen sind von einem geschlossenen Netzwerk von Versetzungen umgeben, die die Fehlpassung zwischen Präzipitat und Mutterphase ausgleichen. Dieses Netzwerk dient offensichtlich als Senke für die Strukturfehler der näheren Umgebung, so daß auf der Oberfläche des Kristalls keine Ätzgruben zu finden sind.

Des weiteren werden Siliziumboride bei Temperaturen oberhalb 600°C in H₂O-Atmosphäre zu B₂O₃ oxidiert; dies verursacht die vergrößerten Strukturen nach der Oxidation; die Oxidation hat die Ausscheidungen aus der Oberfläche herausgelöst.

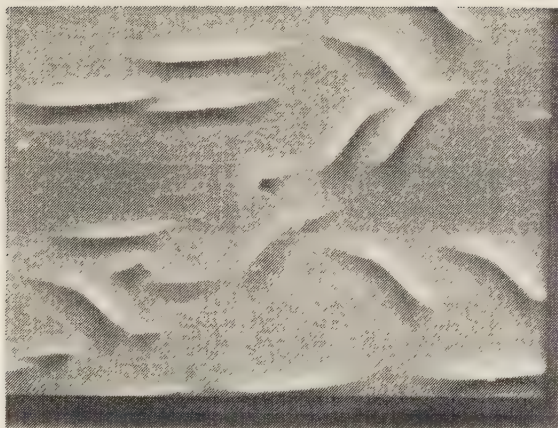


Fig. 5.10: Defekte auf einem bordotierten und bei 750°C oxidierten Siliziumkristall. Die Probenoberfläche ist parallel zu (111) orientiert. Die Ätzgruben liegen entlang $\langle 110 \rangle$ -Richtungen und haben eine Ausdehnung von ca. 2 μm bis maximal 10 μm .

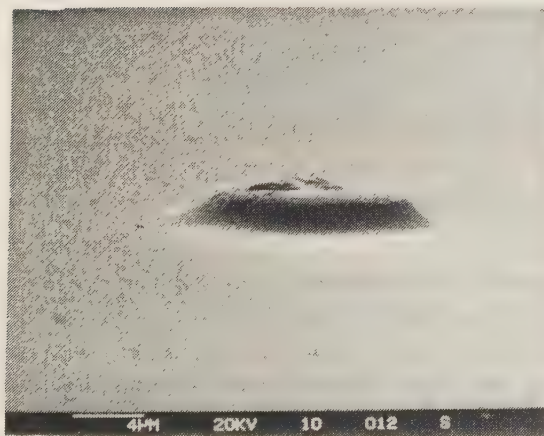


Fig. 5.11: REM-Aufnahme von Probe B20

Ganz anders stellt sich die Probenoberfläche eines Kristalls dar, der unter Zugabe von H_2 dotiert wurde (Probe B21). Weder nach der Temperbehandlung bei $950^\circ C$ noch nach einer Versetzungsätzung eines nicht oxidierten Kristalls finden sich Ätzgruben auf der Probenoberfläche. In der Spaltfläche des derart behandelten Kristalls findet sich jedoch eine verhältnismäßig große Zahl flacher Ätzgruben (Fig. 5.12). Die Ätzgruben sind jedoch nicht entlang kristallographisch ausgezeichneten Richtungen orientiert und nur flach und unregelmäßig ausgebildet. Die strukturierende Wirkung der Ätzlösung ist hier offensichtlich reduziert. Zwar werden die Austrittspunkte von Versetzungen in der Spaltfläche sichtbar, die kristallographische Orientierung ist aber nicht mehr zu erkennen.

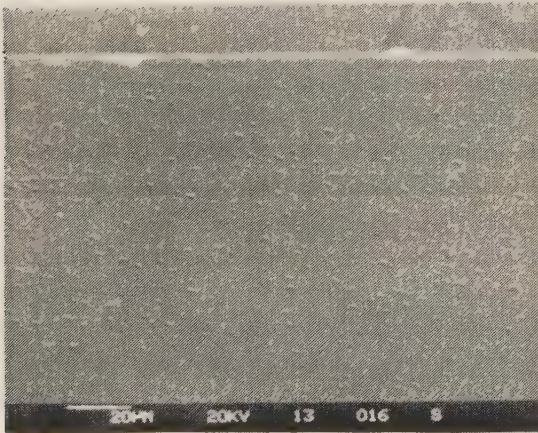


Fig. 5.12: REM-Aufnahme der Spaltfläche von Probe B21

Ein vergleichbares Ergebnis findet man auch bei Verwendung von Sirtl-Ätzlösungen, wenn man den Komplexbildner CrO_3 durch $K_2Cr_2O_7$ ersetzt. Die Zahl der Ätzgruben und deren Durchmesser ändert sich nicht, lediglich die Beziehung zwischen Kristallstruktur und Form der Ätzgruben geht verloren, denn die Ätzgruben sind rund (HEIMANN, 1982). Dies bedeutet zum einen, daß das Verhältnis der Abtragungsgeschwindigkeiten parallel zur Oberfläche zu dem

senkrecht zur Oberfläche (V_F/V_S) unter den Faktor 10 abgesunken ist, zum anderen, daß in die Ätzlösung ein sogenannter Inhibitor eingebracht wurde. Ein Inhibitor ist ein Ion, das sich bevorzugt an Halbkristallagen anlagert, und damit die Abtragungsgeschwindigkeit in Richtung der entsprechenden Gitterebene reduziert.

Während im Fall der Sirtl-Ätzlösung das Kaliumion den Inhibitor darstellt, ist dies im Fall der verwendeten Ätzlösung das Bor im Siliziumkristall.

5.3 Ergebnisse der röntgentopographischen Analysen

Röntgentopographische Analysen bordotierter Proben wurden lediglich an solchen Kristallen durchgeführt, bei denen BBr_3 und BN als Dotierstoffquelle eingesetzt wurden.

Die Proben, die nach der Dotierung röntgentopographisch untersucht werden sollten, wurden vor der Dotierung einer Oxidation unterzogen, während der sich ein Oxidfilm von 5000 Å Dicke an der Oberfläche bildete. In dieses Oxid wurde ein quadratisches Fenster von 1 cm Kantenlänge geätzt. Dadurch waren die mit dem Oxidfilm belegten Stellen des Kristalls vor dem Einfluß der Borddiffusion geschützt, während sich in dem quadratischen Fenster der Einfluß der Bordotierung auf das Silizium beobachten ließ. Nach der Diffusion wurde der Oxidfilm abgeätzt.

5.3.1 Dotierstoffquelle BBr_3

Fig. 5.13 zeigt das Translationstopogramm der Probe B14F, die in einem 150 min dauernden Diffusionsschritt mit BBr_3 (entsprechend Probe B14) dotiert wurde. Im Topogramm erkennt man schwache Spiral-Kontraste sowie schwache horizontale Streifungen.

In dem entsprechenden Sektionstopogramm (Fig. 5.14) zeigt sich eine Vielzahl flacher Flecke, die relativ gleichmäßig über die gesamte Tiefe der Scheibe verteilt sind, aber an der Oberfläche eine geringfügig geringere Dichte

aufweisen.

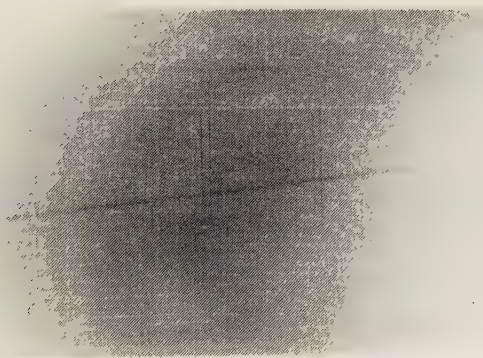
Das Translationstopogramm der Probe B18F (150 min Dotierzeit, analog zu Probe B18) (Fig. 5.16) zeigt keine Wirbel-Defekte, jedoch schwache horizontale Streifungen, die bei den nicht mit Bor dotierten Proben nicht zu finden sind. Eine Erklärung für diese Streifungen ist die Kontraktion des Siliziumgitters in der Oberfläche, die durch die Dotierung mit Bor entsteht. HERZOG et al. (1984) haben berechnet, daß sich das Siliziumgitter um einen Faktor von $5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{Atom}$ durch den substitutionellen Einbau des Bors zusammenzieht. Daraus resultiert eine Spannung zwischen dotierter Schicht und Substrat, die bei der Temperung durch Fehlpassungsversetzungen ausgeglichen wird.

Im entsprechenden Sektionstopogramm erkennt man wiederum Flecken in der Tiefe der Platte, die jedoch im Gegensatz zur Probe B14 auch in der Oberflächenregion zu finden sind.

Das Diffusionsfenster ist auf keiner Aufnahme zu erkennen; dies bedeutet, daß die von Verunreinigungen auf der Oberfläche erzeugten S-Gruben (Kap. 5.2.3) nicht von Versetzungen umgeben sind, die röntgentopographisch sichtbar gemacht werden können.

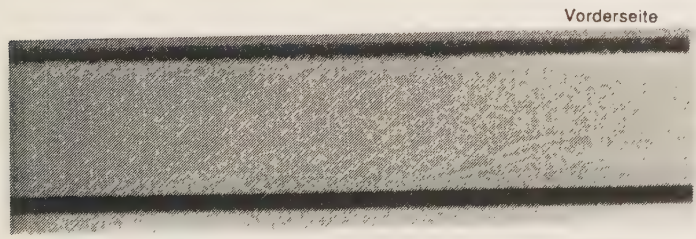
Der Vergleich mit der Verteilung der Ätzgruben (Kap. 5.2.3) zeigt, daß die flachen Flecken in der Tiefe der Scheibe den Ätzgruben in der Spaltfläche zuzuordnen sind. Die geringe Konzentration der Flecken an der Oberfläche entspricht dem Bild der ca. $30 \mu\text{m}$ tiefen, von Ätzgruben freien Zone in Fig. 5.6.

Die Flecken in der Tiefe der Probe werden durch SiO_2 Präzipitate verursacht (s. Kap. 4.5), die Ätzgruben entsprechen den die Präzipitate umgebenden Versetzungen. Durch die röntgentopographischen Aufnahmen wird gezeigt, daß die Konzentration der SiO_2 Präzipitate nicht ausreicht, alle während dieses Prozesses eingebrachten Verunreinigungen einzufangen (zu gettern).



0.6 mm


Fig. 5.13: Translationstopogramm von Probe B14F



Vorderseite

Rückseite

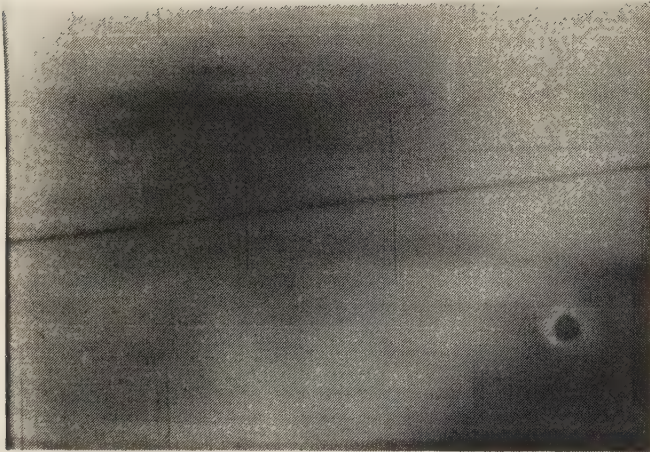
2 mm


Fig. 5.14: Sektionstopogramm von Probe B14F



Vorderseite
 2 mm
 Rückseite

Fig. 5.15: Sektionstopogramm von Probe B18F



0.6 mm



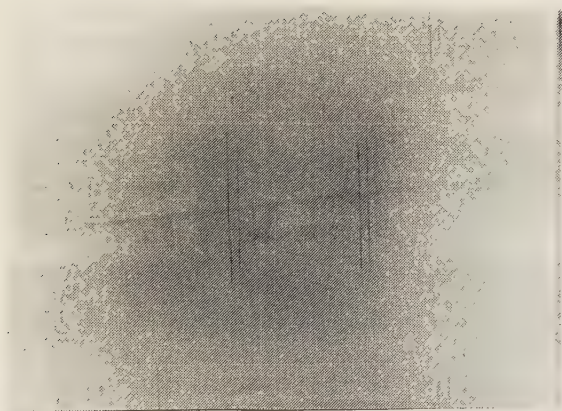
Fig. 5.16: Translationstopogramm von Probe B18F

5.3.2 Dotierstoffquelle BN: Standardprozeß

Die Probe B20F (Vergleichsscheibe zu Probe B20) ist leicht gewölbt und zeigt im Translationstopogramm (Fig. 5.17) ebenfalls schwache Wirbel-Kontraste sowie schwache horizontale Streifungen.

Die Sektionstopogramme von verschiedenen Stellen in der Probe zeigen ebenfalls eine Vielzahl von Flecken in der Scheibe mit einem deutlichen Maximum in der Mitte des Scheibenquerschnitts (Fig. 5.18). Auf diesen Aufnahmen ist das Diffusionsfenster nicht zu erkennen. Daraus lassen sich zwei Schlußfolgerungen ziehen:

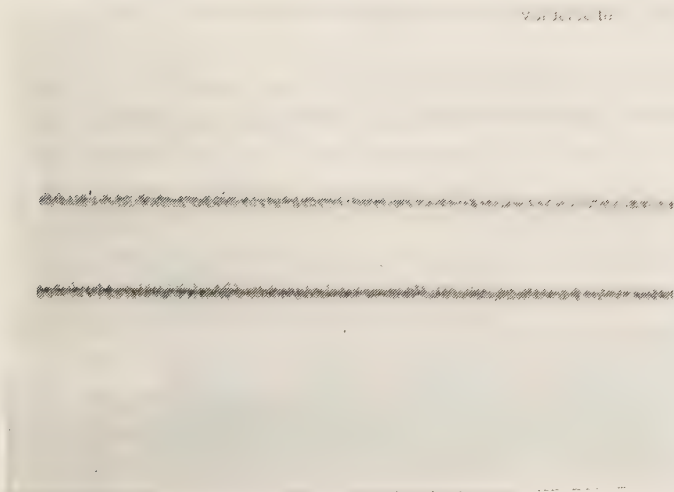
1. Die in Kap. 5.2.4 beschriebenen Präzipitate einer SiB_6 -Phase von ca. $5\text{ }\mu\text{m}$ Länge sind mit der Röntgentopographie nicht nachzuweisen.
2. Von den Präzipitaten gehen keine Versetzungen aus. Diese Beobachtung stimmt mit den Ätzversuchen an gleichartig beeinflussten Proben überein.



0.6 mm



Fig. 5.17: Translationstopogramm der Scheibe B20F



Rückseite

2 mm



Fig. 5.18: Sektionstopogramme der Probe B20F

5.3.3 Dotierstoffquelle BN: H₂-Prozeß

Das Translationstopogramm der Probe B21F zeigt schwache Wirbelkontraste und schwache streifenartige Kontraste in horizontaler Richtung (Fig. 5.19).

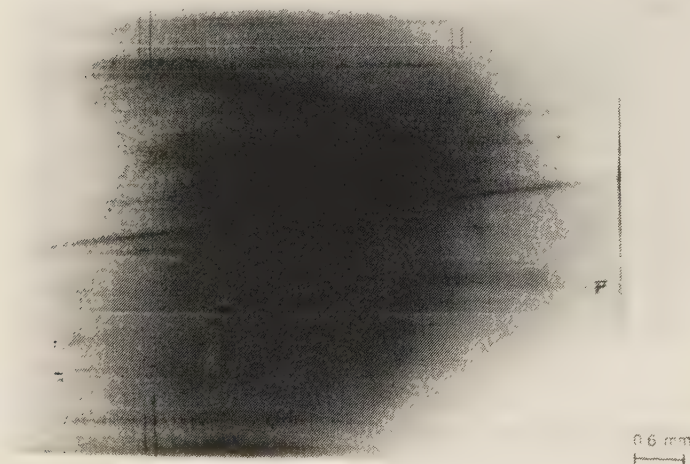


Fig. 5.19: Translationstopogramm der Probe B21F (F ist ein durch die Entwicklung des Films entstandenes Artefakt)

Die Sektionstopogramme von verschiedenen Stellen der Probe mit zum Teil unterschiedlichen Belichtungsbedingungen (Fig. 5.20) zeigen kleine Flecken mit erhöhter Dichte in der Mitte der Scheibenquerschnitte; auf der Rückseite der Proben ist eine stellenweise erhöhte Fleckdichte erkennbar, während die Vorderseite praktisch frei von Kontrasten ist.

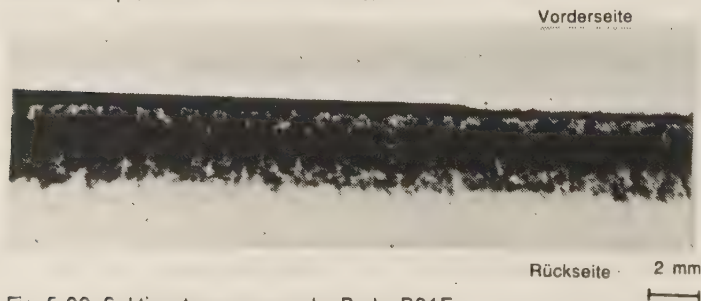


Fig. 5.20: Sektionstopogramme der Probe B21F

Die Vorderseite ist an dem Oberflächenkontrast erkennbar, der durch die quadratische Oberflächenstruktur des Diffusionsfensters entsteht. Dieser Kontrast zeigt, daß im Diffusionsfenster ein geschlossener Boridfilm vorliegt.

5.4 Messung des elektrischen Widerstandes an bordotierten Proben

5.4.1 Dotierung durch Ionenimplantation

Der Mittelwert des elektrischen Widerstandes von Probe B2 beträgt 756Ω bei einer Standardabweichung von lediglich 0.5 %.

Die Dicke der bordotierten Schicht ist durch die Energie der eingestrahnten Borionen bestimmt, bei den gewählten Implantationsbedingungen ergibt sich eine Dicke der Schicht von 3500 Å, woraus sich der Mittelwert des spezifischen Widerstandes zu $0.04 \Omega \text{ cm}$ bestimmen läßt. Dies entspricht einer Borkonzentration von ca. $10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$, was unterhalb der Löslichkeitsgrenze für Bor in Silizium liegt.

5.4.2 Dotierstoffquelle Borglas (Sol-Gel-Technik)

Der Mittelwert des elektrischen Widerstandes auf den mit der Sol-Gel-Dotierlösung behandelten Siliziumkristallen beträgt bei allen Proben ca. $5 \pm 0.3 \Omega$.

Bei diesen Proben fallen Bereiche mit deutlich erhöhtem Widerstand auf, die nach der Dotierung eine dunkle Färbung zeigen. Diese Flecke sind auch bei 750°C in H_2O -Dampf oxidationsbeständig.

Die schlechte elektrische Leitfähigkeit sowie die Oxidationsbeständigkeit der dunkel gefärbten Bereiche weisen darauf hin, daß es sich bei der die Inhomogenitäten bildenden Phase nicht um ein Siliziumborid handelt, denn diese haben eine relativ hohe Leitfähigkeit und sind gegen eine Oxidation in Wasserdampf nicht beständig.

Die Dicke der bordotierten Schicht wurde durch Anätzen auf $6.7\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt, daraus folgt für die Konzentration an gelöstem Bor ein Wert von ca. $10^{20}\text{ at. cm}^{-3}$, ein Wert der unterhalb der Löslichkeitsgrenze liegt.

Dementsprechend wird für das Sol-Gel-Dotierverfahren ebenfalls nicht mit dem Auftreten von Präzipitaten einer Boridphase gerechnet.

5.4.3 Dotierstoffquelle BBr₃

Der Mittelwert des elektrischen Widerstandes von Probe B14 beträgt $1.1\text{ }\Omega$ bei einer Standardabweichung von 11 %.

Die große Abweichung der Meßwerte muß im Zusammenhang mit dem niedrigen Wert des Widerstandes gesehen werden.

Der niedrige Wert des Widerstandes wird ausschließlich durch die Dicke der mit Bor dotierten Schicht bestimmt, die durch Anätzen auf $11.5\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt wurde.

Auch hier läßt sich aus den Resultaten der Widerstands- und Tiefenmessung der Diffusionszone auf eine maximale Borkonzentration von ca. $10^{20}\text{ at. cm}^{-3}$ schließen, was noch im Bereich der Löslichkeit des Bors liegt.

5.4.4 Dotierstoffquelle BN

Der Mittelwert des Widerstandes von Probe B21, die mit dem H₂-Verfahren dotiert wurde beträgt $41\text{ }\Omega$ gegenüber $56\text{ }\Omega$ bei der nach dem Standardprozeß behandelten Probe B19.

Fig. 5.21 zeigt die Änderung des elektrischen Widerstandes als Funktion der Dotierzeit. Die logarithmische Auftragung zeigt, daß der Widerstand proportional zu $t^{-1/4}$ abnimmt:

$$R(t) = b_1 \cdot t^{-1/4} + a_1 \quad \begin{array}{ll} (b_1, a_1 & = \text{exp. Konstanten}) \\ (t & = \text{Dotierzeit}) \end{array}$$

Bei den sonst angewandten Diffusionsverfahren (Ionenimplantation, BN-Standardprozeß, Sol-Gel-Methode, BBr₃-Prozeß) verhält sich der elektrische Widerstand annähernd proportional zu $t^{-1/2}$:

$$R(t) \approx b_2 \cdot t^{-1/2} + a_2$$

Eine Änderung des elektrischen Leitwertes $\sigma = 1/R$, die sich proportional zur Wurzel aus der Diffusionszeit verhält, zeigt, daß ein einfacher Diffusionsprozeß vorliegt (TSAI, 1983). Das heißt, der elektrische Widerstand einer mit dem H₂-Prozeß behandelten Probe ist zwar (bei gleicher Dotiertemperatur und -zeit) erheblich niedriger als der einer nach dem Standardprozeß behandelten Probe, ändert sich aber langsamer als dies bei den übrigen Methoden der Fall ist.

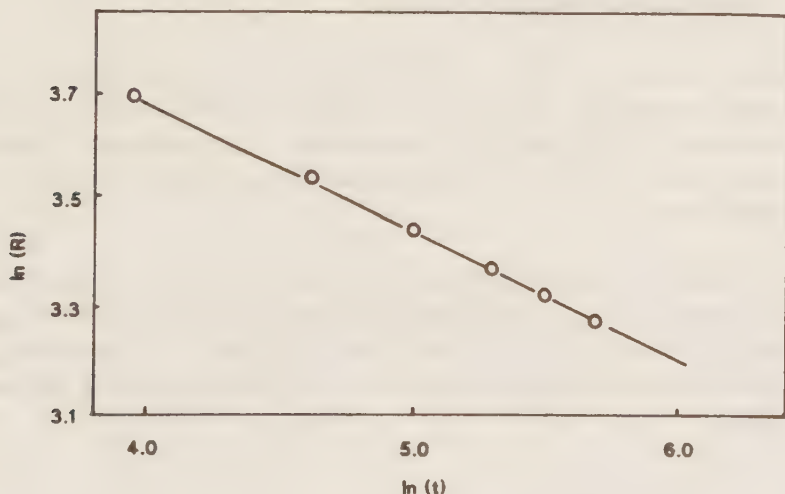


Fig. 5.21: Änderung des elektrischen Widerstandes der mit dem H₂-Prozeß dotierten Proben als Funktion der Dotierzeit (logarithmische Auftragung)

Nach einer Oxidation einer mit dem H₂-Prozeß dotierten Scheibe von 20 min Dauer bei 750°C in H₂O-Atmosphäre nimmt der Widerstand nicht nur sprunghaft auf einen Wert von 71 Ω zu, auch die Gleichförmigkeit der Verteilung wird

reduziert. Diese sprunghafte Änderung des Widerstandes durch die Oxidation läßt ebenso wie die Funktion der Änderung des Widerstandes folgenden Schluß zu:

In der Oberfläche des Siliziums bildet sich während des H_2 -Prozesses durch eine chemische Reaktion des B_2O_3 mit dem Silizium eine Siliziumboridphase, die im Laufe der weiteren Temperbehandlung an der Si/SiB_x-Grenzschicht Boratome in die Silizium-Mutterphase abgibt.

Sowohl SiB₄ als auch SiB₆, die als mögliche Phasen für die Ausscheidung in der Oberfläche in Frage kommen, zeichnen sich durch eine gute elektrische Leitfähigkeit aus. Der gesamte elektrische Widerstand wird demnach durch zwei parallele Schichten hoher elektrischer Leitfähigkeit, das hochdotierte Silizium und die Siliziumboridschicht, bestimmt.

Diese SiB_x-Schicht wird an der Si/SiB_x-Grenzfläche langsam aufgelöst und gibt dabei Boratome an das Silizium ab. Diese Auflösung kann erst bei einer bestimmten Unterschreitung der Borkonzentration im Siliziumkristall stattfinden, daraus resultiert die insgesamt langsamere zeitliche Änderung des Widerstandes.

Die Diffusion des Bors im Silizium folgt einem $t^{-1/2}$ Gesetz. Daraus folgt unmittelbar, daß die Auflösung der SiB_x-Schicht ebenfalls einem $t^{-1/2}$ Zeitgesetz folgt, denn die gesamte Änderung des Widerstandes wird durch das Produkt beider Zeitgesetze gegeben: $R(t) \approx \alpha t^{-1/4}$, wie dies experimentell gefunden wurde.

5.5 TEM-Analysen

5.5.1 Probe B19 (BN-Standardprozeß)

Fig. 5.22 zeigt eine Hellfeldaufnahme von Ausscheidungen in der mit Bornitrid nach dem Standardverfahren dotierten Probe B19.

Die Präzipitate erscheinen gegenüber der Silizium-Matrix dunkel, das heißt,

die Ausscheidungen haben eine höhere Dichte als das Silizium. Eine Beugungsaufnahme der Ausscheidungen (Fig. 5.23) zeigt die Beugungsringe einer polykristallinen Phase, deren d-Werte und Intensitäten in Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Anhand der ermittelten Werte ergibt sich eindeutig, daß es sich bei der ausgeschiedenen Phase um SiB_6 handelte, dessen d-Werte und Intensitäten, ebenso wie die von SiB_4 , mit in die Tabelle eingefügt sind.

Tabelle 5.2: Gemessene d-Werte (in Å) der Beugungsringe des Präzipitats der Probe B19 und Vergleich mit theoretischen Werten der Phasen SiB_6 und SiB_4 (JCPDS Kartei, 1985, Bd. 30)

Präzipitat		SiB_6			SiB_4		
$d_{\text{Präz}}$	I/I_{Si}	d_{SiB_6}	(hkl)	I/I_0	d_{SiB_4}	(hkl)	I/I_0
3.7	40	3.72	(2 2 2)	30	-	-	-
3.3	50	3.26	(2 5 0)	40	3.16	(1 1 0)	5
-	-	-	-	-	3.19	(0 0 4)	20
-	-	-	-	-	2.75	(0 1 4)	60
2.8	20	2.79	(3 5 1)	25	2.73	(0 2 0)	-
2.1	10	2.05	(1 8 2)	10	2.07	(1 2 0)	6
-	-	-	-	-	2.04	(1 2 1)	10
1.8	10	1.79	(5 8 0)	10	1.81	(0 3 1)	-
1.5	10	1.47	(2 12 1)	-	1.48	(1 3 2)	-
1.3	5	1.28	(4 3 7)	-	1.29	(0 3 7)	-
1.2	5	1.23	(3 11 5)	-	1.23	(2 3 2)	-

I/I_{Si} : geschätzte Intensität

I/I_0 : Werte aus der JCPDS Kartei



Fig. 5.22: Zwei Ausscheidungen in Probe B19
Beschleunigungsspannung 200 kV

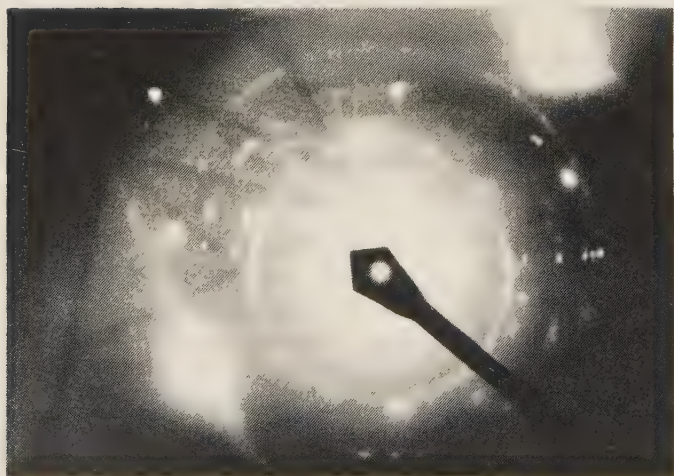


Fig. 5.23: Beugungsaufnahme der Präzipitate in Probe B19

5.5.2 Probe B21 (BN-H₂-Prozeß)

Bei der TEM-Analyse an Probe B21 konnte ebenfalls ein Präzipitat gefunden werden, dessen Hellfeldaufnahme in Fig. 5.24 dargestellt ist. In der Beugungsaufnahme des Präzipitats sind schwache Beugungsringe einer polykristallinen Phase zu erkennen (Fig. 5.25).

Die Größe der Ausscheidung von ca. 1 µm zeigt, daß hier ein Teil einer Siliziumboridschicht in der Oberfläche des Kristalls durch die Ätzung von der Rückseite her freigelegt worden ist.

Die gemessenen d-Werte der Beugungsreflexe sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt. Wenn auch eine bessere Übereinstimmung der beobachteten Beugungsreflexe mit dem Beugungsdiagramm von SiB₆ vorzuliegen scheint, so kann letztendlich aufgrund der geringen Schärfe der Beugungsringe nicht eindeutig entschieden werden, ob als ausgeschiedene Phase SiB₄ oder SiB₆ vorliegt; möglicherweise besteht das Präzipitat auch aus einer Mischphase der beiden Verbindungen.

Tabelle 5.3: Meßwerte der Beugungsaufnahme an Probe B21 (d-Werte in Å)

Präzipitat		SiB ₆		SiB ₄		
d _{Präz}	I/I ₀₁	d _{SiB6}	(hkl)	I/I ₀	d _{SiB4}	(hkl) I/I ₀
2.8	5	2.79	(3 5 1)	25	2.74	(0 2 0)
-	-	-	-	-	2.75	(0 1 4) 60
2.1	30	2.05	(1 8 2)	10	2.07	(1 2 0) 6
-	-	-	-	-	2.04	(1 2 1) 10
1.8	30	1.79	(5 8 0)	-	1.81	(0 3 1) -
1.4	40	1.4	(2 12 1)	-	1.48	(1 3 2) -
-	-	-	-	-	1.23	(2 3 2) -
1.2	10	1.19	(3 10 6)	-	1.19	(1 4 1) -

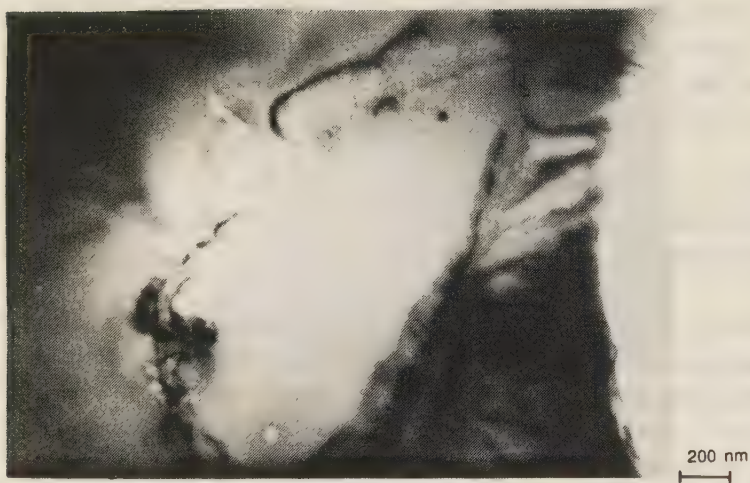


Fig. 5.24: Hellfeldaufnahme eines Präzipitats in Probe B21
(Beschleunigungsspannung 100 kV)

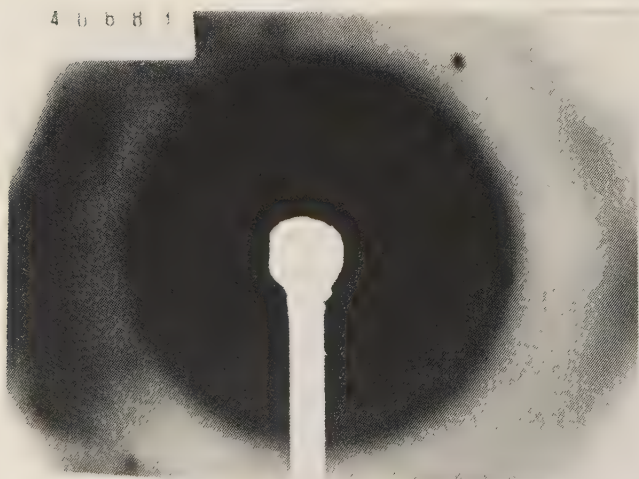


Fig. 5.25: Beugungsaufnahme des Präzipitats in Probe B21

5.6 SIMS-Analysen

Die SIMS Analysen wurden lediglich an mit Bor aus einer BN-Quelle dotierten Proben durchgeführt, da sich aus den bisher erzielten Resultaten bereits der Schluß ableiten ließ, daß Ausscheidungen von Siliziumboriden nur bei diesen Proben zu erwarten sind.

Die SIMS Analysen wurden im Institut von Herrn Dr. Beske an der KFA Jülich mit einer Ionenmikrosonde vom Typ ARL der Fa. CAMECA durchgeführt. Fig. 5.26 zeigt ein Übersichtsspektrum der Probe B21 (H_2 -Prozeß).

Das Spektrum zeigt bei den Massezahlen 10 und 11 zwei Maxima, die zu den Borisotopen mit den Atomgewichten 10 und 11 gehören, bei $M = 28$ erkennt man das Signal des Si-Atoms. Die verschiedenen Maxima im Bereich $M = 38$ bis $M = 46$ entstehen durch Si-O-Verbindungen verschiedener Ladungszustände, die durch Verwendung der hochenergetischen O_2^+ -Ionenquelle gebildet werden.

Verunreinigungen des Siliziumkristalls mit K oder Ca können deshalb nicht nachgewiesen werden. Da aber bereits bei der Augeranalyse keine Spuren dieser Elemente nachgewiesen worden sind, ist dies kein gravierender Nachteil.

Bei $M = 52$ bis 55 sowie 63 und 65 werden die Signale von Verunreinigungen mit Fe, Cr und Cu gefunden.

Die Intensitäten der Signale lassen keine Rückschlüsse auf die Konzentration des betreffenden Elements in der Probenoberfläche zu, da die Metalle eine erheblich höhere Meßausbeute ergeben, als z.B. Silizium oder Bor.

Die Tiefenprofile der Messungen zeigen eine große Variation der Konzentration der einzelnen Elemente (Fig. 5.27).

Die Intensität des Siliziumsignals beträgt an der Probenoberfläche lediglich einen Bruchteil der des Borsignals. Das Siliziumsignal steigt ab einer Tiefe von 6 nm steil an und erreicht bei ca. 20 nm einen konstanten Wert, der dem des reinen Siliziums entspricht. Die Intensität des Borsignals fällt zwischen Oberfläche und einer Tiefe von 6 nm rapide ab.

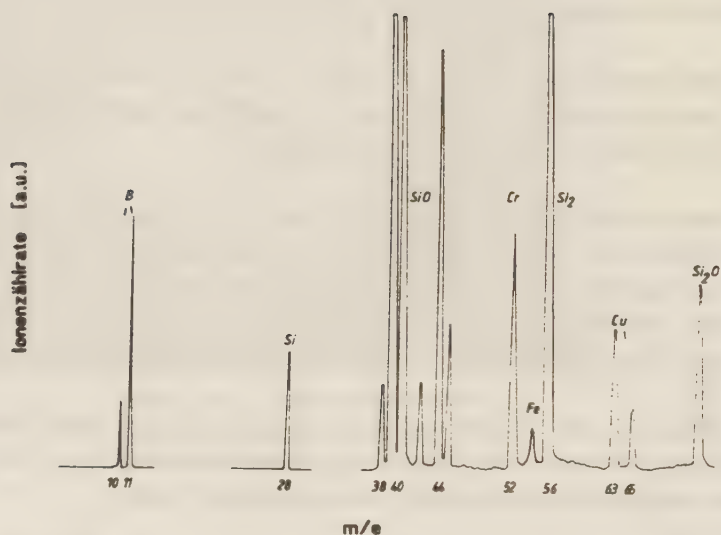


Fig. 5.26: SIMS Übersichtsspektrum Probe B21 (H_2 -Prozeß)

Primärion:	O_2^+
Strahldurchmesser:	20 μm
Energie:	20 keV
Strom:	20 nA
Raster:	250 $\mu m \times 250 \mu m$

Dieses Ergebnis zeigt das Vorliegen einer Siliziumboridphase auf dem hoch bordotierten Siliziumkristall.

Im Bereich zwischen 6 nm Tiefe und 13 nm steigt die Bormeßkurve geringfügig an, um dann – entsprechend einem Diffusionsprofil – abzusinken. Bei einer Tiefe von 40 nm wird die untere Nachweisgrenze für Bor erreicht.

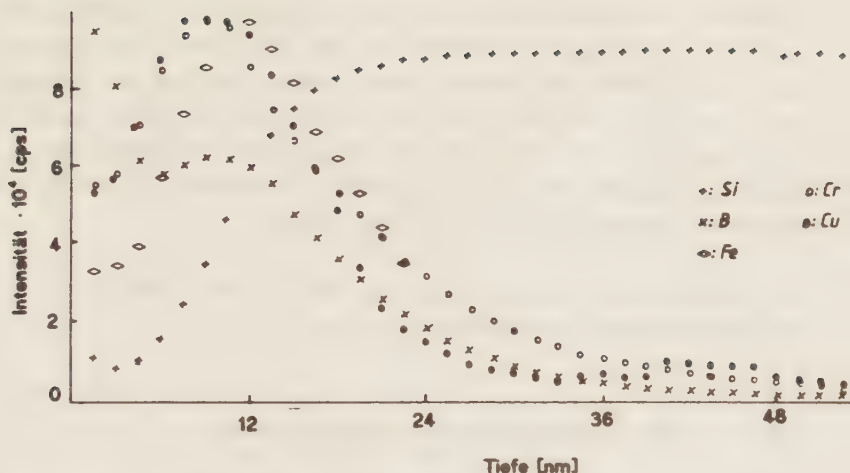


Fig. 5.27: Tiefenprofil der SIMS-Elementanalysen an Probe B21
Der Meßfehler entspricht der Größe der Symbole

Fe, Cr und Cu sind in der Oberfläche mit einer vergleichsweise niedrigen Konzentration vertreten, die Intensität dieser Signale steigt aber von der Oberfläche auf die doppelte Intensität in einer Tiefe von etwa 10 nm an, um dann exponentiell abzufallen. Bei ca. 50 nm Tiefe sinkt die Schwermetallkonzentration auf den an der Nachweisgrenze liegenden Wert von ca. 0.1 ppm. Diese Tiefenprofilmessung läßt ebenfalls keine Rückschlüsse auf die Absolutkonzentration der Metalle im Maximum der Kurve zu.

Das Maximum der Metallkonzentration entspricht annähernd dem Wendepunkt der Kurve der Siliziumkonzentration, woraus sich folgern läßt, daß eine Anreicherung des Metalls in der Grenzfläche zwischen der Boridphase und dem Siliziumsubstrat stattfindet.

Offensichtlich wirkt diese Grenzfläche als Senke für Metallverunreinigungen; das bedeutet, die Metalle werden an Fehlpassungsversetzungen zwischen dem Siliziumkristall und der Siliziumboridphase eingefangen.

Aus den Resultaten läßt sich der spezifische elektrische Widerstand der

analysierten Schicht zu ca. $25 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ abschätzen. Dieser Wert weicht stark von Literaturangaben ab, nach denen SiB_6 einen elektrischen Widerstand von $0.2 \Omega \text{ cm}$ haben soll (GMELIN, 1984). Das Resultat läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß die metallischen Ausscheidungen Fe, Cr und Cu nicht als Verbindung (z.B. Fe_2Si) sondern in reiner Form in der Grenzschrift auftreten, denn in diesem Fall wird man den spezifischen elektrischen Widerstand der Metalle, der im Bereich $10\text{--}30 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ liegt, messen.

Mit einer Ellipsometermessung konnte an der analysierten SiB_6 -Schicht der Brechungsindex zu $n = 1.81 \pm 0.04$ bestimmt werden.

5.6.1 Analyse der Probe B22 nach einer Oxidation bei 750°C

Probe B22 wurde nach dem Dotierprozeß einer 20 minütigen Oxidation bei 750°C in einer H_2O -Dampfatosphäre (Normaldruck) unterworfen. Nach der Oxidation ist ein ca. 100 nm dickes hygroskopisches Oxid an der Probenoberfläche entstanden, was auf die Existenz von B_2O_3 in dem Oberflächenoxid hinweist. Dieses Borosilikatglas wurde durch kurzes Ätzen in HF (5 Vol.%) entfernt.

Danach zeigt die SIMS Analyse eine stark verringerte Borkonzentration an der Oberfläche (Fig. 5.28). Die Kurve der Borverteilung folgt jetzt im wesentlichen einer Gauß-Verteilung, die bei einer Tiefe von ca. 200 nm ihr Maximum und bei einer Tiefe von 600 nm ihr Minimum erreicht. Die geringe Inhomogenität der Meßkurve bei ca. 100 nm Tiefe weist auf die bei der Oxidation vollständig oxidierte Boridschicht hin. Nach der Oxidation sind keine Metalle mehr nachweisbar. Das heißt, die Metalle in der Si- SiB_6 Grenzfläche sind offensichtlich mit aufoxidiert und bei der Reinigung der Probe mit HF weggeätzt worden.

Nach einer weiteren Diffusion bei 1150°C für die Dauer von 4 h entspricht die Verteilung der Boratome in der Oberfläche des Siliziums einem reinen Diffusionsprofil (Fig. 5.29). Die vorher gefundene Verringerung der Konzentration der Boratome an der Oberfläche ist durch die Diffusion der Boratome in Richtung der Oberfläche ausgeglichen worden.

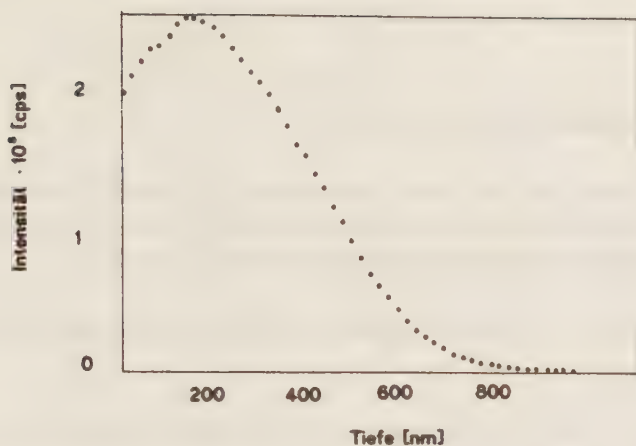


Fig. 5.28: Tiefenprofil der Borverteilung in der oxidierten Probe B21

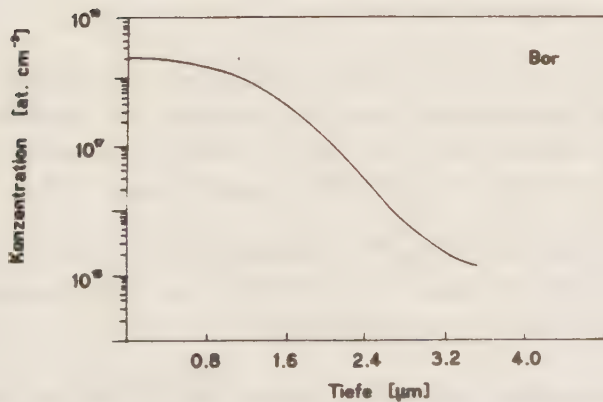


Fig. 5.29: Tiefenprofil der Probe B21 nach einer weiteren Diffusion bei 1150°C

Die Konzentration der Boratome an der Probenoberfläche beträgt jetzt ca. $2 \cdot 10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$ und fällt – einer Gauß-Kurve folgend – bis zu einer Tiefe von $3.3 \mu\text{m}$ auf einen Wert von ca. $2 \cdot 10^{16} \text{ at. cm}^{-3}$ ab.

5.7 Infrarotspektroskopische Analysen

Bordotierte Proben, die mit einem herkömmlichen Infrarot-Spektrometer analysiert wurden, erwiesen sich auf Grund der hohen Konzentration an Ladungsträgern in den Siliziumkristallen als undurchlässig für die Infrarotstrahlung.

Bei Verwendung des FTIR-Spektrometers zeigte sich ein Signal ausreichender Intensität.

Die Proben B2, B10, B14 und B19 wurden mit einem FTIR-Spektrometer vom Typ FTS80 der Fa. BIORAD untersucht.

Probe B22 ist völlig undurchlässig für sämtliche Strahlung. Dies läßt sich mit der hohen Zahl von freien Ladungsträgern in der SiB_x -Schicht und der Existenz einer hohen Konzentration von Metallen in der SiB_x -Si Grenzschicht erklären.

Das Ergebnis der Analysen zeigt Fig. 5.30.

Bei allen Proben werden die gleichen Absorptionslinien beobachtet. Die Wellenzahl der Absorptionslinie sowie das Verhältnis ihrer Intensität zur Intensität der 620 cm^{-1} Bande (I_{621}) ist in Tabelle 5.4 aufgeführt (die 620 cm^{-1} Bande entsteht durch die Si-Si Eigenschwingung).

Die Banden I1, I2, I4, I5 und I6 entsprechen den in Kap. 4.2 bereits beschriebenen Si-O oder Si-Si Banden. Die Bande B1 wird nach NEWMAN und WILLIS (1964) durch substitutionell gelösten Kohlenstoff in Silizium verursacht.

SMITH und ANGRESS (1963) berichteten von einer Bande bei 640 cm^{-1} , die von gelöstem Bor verursacht werden soll; diese Messung wurde an niedrig dotierten Proben bei 77 K durchgeführt. Möglicherweise resultierte die Schulter der Bande der Si-Si-Eigenschwingung bei 620 cm^{-1} , die bei den Proben mit SiO_x -

Tabelle 5.4: Absorptionsbanden der bordotierten Proben

Bande	Wellenzahl [cm ⁻¹]	I/I ₆₁
B6	1490	0.6
I6	1250	0.4
I5+I4	1100	0.8
B5	950	0.5
B4	870	0.6
I2	810	0.6
B3	740	0.7
I1	620	1.0
B2	560	0.5
B1	515	0.5

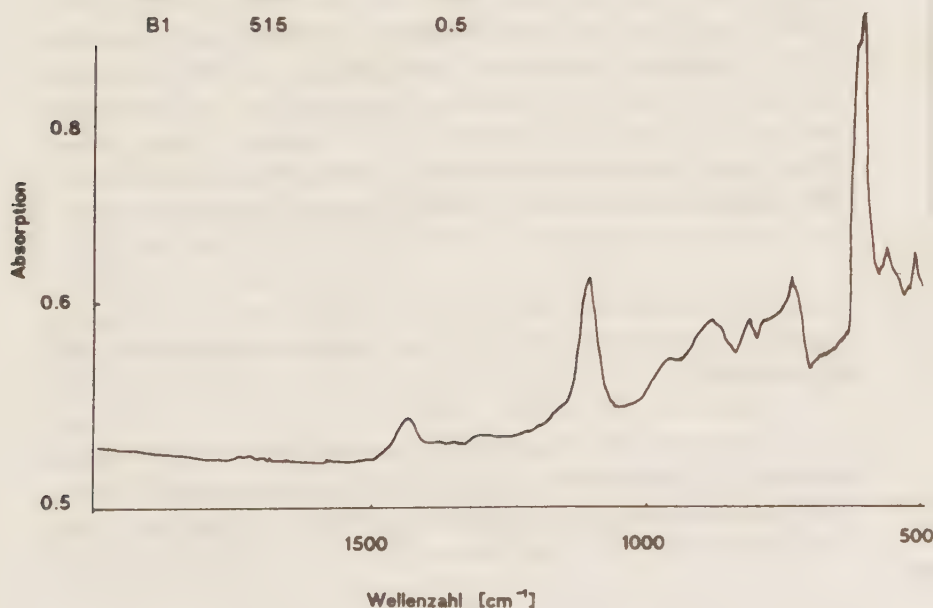


Fig. 5.30: FTIR-Spektrum bordotierter Proben (Absorptionsmodus)

Ausscheidungen (Kap. 4.2) nicht beobachtet wurde, aus diesem Signal. Dies hängt möglicherweise damit zusammen, daß alle bisher an bordotierten Proben durchgeführten IR-Analysen bei tiefen Temperaturen an niedrig dotierten Proben

durchgeführt wurden.

Das Signal bei 1490 cm^{-1} (B6) wurde von KRISHNAN (1984) an SiO_2 -Filmen auf Siliziumeinkristallen, die mit 2.4 bis 2.7% B_2O_3 dotiert waren, gefunden. Daraus wurde gefolgert, daß diese Bande durch die B-O-Schwingung verursacht wurde.

An den in der vorliegenden Arbeit analysierten Proben wird diese Bande jedoch auch ohne Anwesenheit von B_2O_3 beobachtet; dementsprechend war die Deutung von KRISHNAN (1984) wohl inkorrekt.

Über die Banden B2, B3, B4 und B5 gibt es keine Literaturangaben.

Folgende Überlegung liefert einen Hinweis auf den Ursprung der Signale: die Schwingbewegung der Atome im Gitter läßt sich durch einen harmonischen Oszillator beschreiben. Die Schwingungsfrequenz eines solchen Oszillators wird durch den Wert $(K/m)^{1/2}$ (K: Federkonstante) bestimmt (IBACH und LOTH, 1981). Falls es sich bei den nicht bekannten Linien um thermisch angeregte Schwingungszustände des $[\text{A}]_4\text{B}$ -Tetraeders¹ handelt, muß für m die sogenannte reduzierte Masse $M = \Sigma m/n$ eingesetzt werden (n ist dabei die Zahl der Atome, die die schwingende Masse bilden).

Trägt man dementsprechend $1/\sqrt{M}$ (oder $1/\sqrt{m}$ für einzelne Atome der Atommasse m) gegen die Wellenzahlen auf (Fig. 5.31), so müssen die Meßpunkte auf einer Geraden liegen.

Da die Federkonstante K unbekannt ist, benötigt man zwei Eichpunkte zur Festlegung der Geraden. In diesem Fall bieten sich die Banden bei 1120 cm^{-1} , die der Schwingung des interstitiellen Sauerstoffs zugeordnet ist, und I1,

¹ Die Schreibweise $[\text{A}]_4\text{B}$ bedeutet, daß 4 A-Atome und das B-Atom, welches sie in tetraedrischer Koordination umgeben, die schwingende Masse bilden; eine stöchiometrische Aussage wird durch diese Schreibweise nicht getroffen.

die Bande der Si-Si-Eigenschwingung bei 620 cm^{-1} , an. Es zeigt sich, daß sich alle Signale durch diese Hypothese erklären lassen, was die Berechtigung des oben beschriebenen theoretischen Ansatzes beweist.

Die Bande B6 (1490 cm^{-1}) ist demnach eindeutig der Bor-Eigenschwingung zugeordnet, die Bande bei 950 cm^{-1} (B5) gehört zur $\text{Si}[\text{O}]_4$ -Tetraederschwingung und B3 (740 cm^{-1}) repräsentiert die $[\text{Si}]_4\text{B}$ -Tetraederschwingung. Trotz der nur geringen Hintergrunddotierung mit Phosphor ($10^{14}\text{ at. cm}^{-3}$) verursacht die Schwingung des gelösten Phosphors eine Bande bei 560 cm^{-1} (B2).

Bei konsequenter Fortsetzung dieser Methode sollte die Eigenschwingung des gelösten Kohlenstoffs eine Bande bei ca. 1300 cm^{-1} ergeben.

Tatsächlich wird bei der Analyse des entsprechenden Ausschnitts mit hoher Signalverstärkung eine Bande in dem theoretisch vorausgesagten Bereich bei 1300 cm^{-1} gefunden, was eine weitere Bestätigung der Theorie darstellt (Fig. 5.32).

PANKOVE et al. (1985) fanden an Proben, die mit geringen Mengen Bor dotiert waren und anschließend unter H_2 getempert wurden, eine Bande bei 1875 cm^{-1} , die sie der $[\text{Si}]_3\text{BH}$ -Schwingung zuordneten. Auch diese Angabe paßt exakt zu der oben angewandten Modellrechnung.

Eine weitere Literaturangabe läßt sich anhand des obigen Rechenmodells korrigieren: FISCHER (1984) gab an, daß eine Bande bei 287 cm^{-1} durch Bor verursacht wird. Eine Analyse der Arbeit von FISCHER zeigt jedoch, daß die Proben lediglich mit $10^{14}\text{ at. cm}^{-3}$ Bor dotiert waren, zusätzlich aber eine weitere Dotierung mit $4 \cdot 10^{16}\text{ at. cm}^{-3}$ Indium erhalten hatten. Die beschriebene Bande paßt exakt zur Meßkurve in Fig. 5.31, wenn man annimmt, daß das Signal bei 287 cm^{-1} nicht durch Bor sondern durch die $[\text{Si}]_4\text{In}$ -Tetraederschwingung verursacht wird.

Die theoretische Zuordnung der Banden zu den Atommassen hat sich demnach nicht nur durch die innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Analysen, sondern auch durch die Angaben anderer Autoren experimentell eindeutig bestätigt.

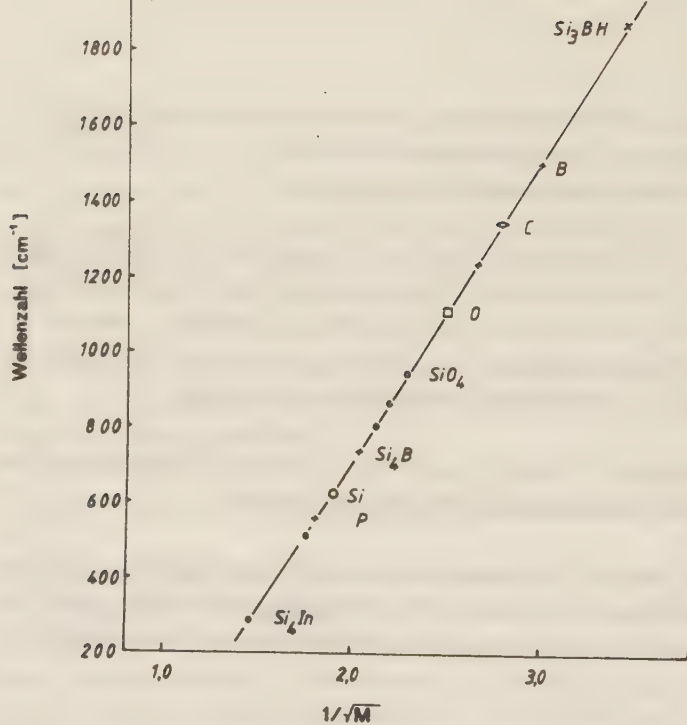


Fig. 5.31: Auftragung der Wellenzahl gegen $1/\sqrt{M}$

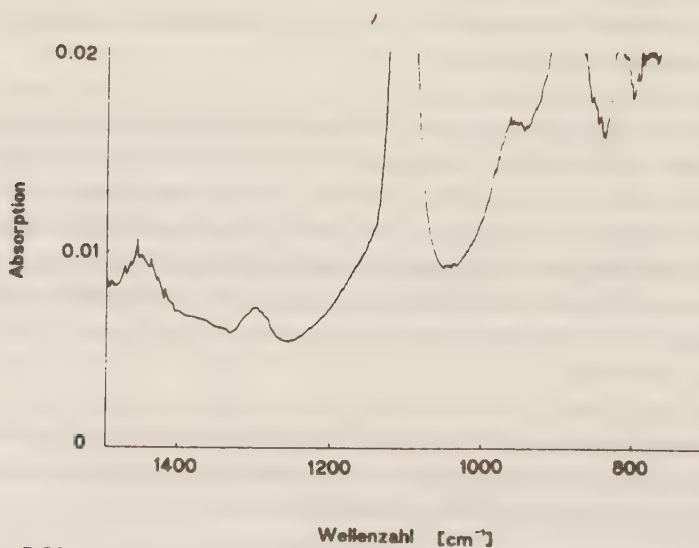


Fig. 5.32: Ausschnitt aus dem FTIR-Spektrum einer bordotierten Probe

6. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

6.1 System Silizium-Sauerstoff

Die durch FTIR gewonnenen Analysen der Sauerstoffgehalte der bei verschiedenen Temperaturen behandelten Kristalle bestätigen verschiedene Literaturangaben, führen aber auch zu wesentlich neuen Ergebnissen.

Erstmals wird die Ausscheidungskinetik des Sauerstoffs bei 600°C und bei 750°C bestimmt. Bei 600°C wird selbst nach zwölfstündiger Temperung keine meßbare Änderung des Sauerstoffgehalts festgestellt. Als wesentliches, neues Ergebnis ist festzuhalten, daß die Änderung der Sauerstoffkonzentration bei 750°C einem t^3 -Gesetz folgt.

Ein Vergleich dieses Resultats mit den bei 635°C (BERGHOLZ et al., 1986) und bei 850°C (WADA et al., 1980) gefundenen Daten zeigt, daß unterhalb 850°C atomarer Sauerstoff mit Silizium zu SiO_2 reagiert. Diese Meßresultate zeigen, daß das Phasendiagramm Si-O im Temperaturbereich unterhalb 850°C und für Sauerstoffkonzentrationen größer 10 ppm unvollständig ist.

Weitere Temperversuche an Siliziumkristallen mit dem für Löslichkeitsuntersuchungen erstmals verwendeten RTP-Verfahren zeigen, daß die Daten von HROSTOWSKI und KAISER (1957) bezüglich der Löslichkeit des Sauerstoffs oberhalb 1000°C weiterhin Gültigkeit haben. Die hohen mit dem RTP-Verfahren erzielbaren Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten führen dazu, daß die Sauerstoffatome metastabil übersättigt im gelösten Zustand verbleiben.

Die zum Vergleich durchgeführten Temperungen bei 1320°C in einem herkömmlichen Temperofen zeigen, daß sich die Kristalle während der Aufheiz- und Abkühlphase ausreichend lange bei Temperaturen befinden, die Keimbildung und Keimwachstum ermöglichen. Die Kombination verschiedener Temperaturzyklen bei Temperungen in Temperöfen führt zu dem Ergebnis, daß sich die Präzipitation des Sauerstoffs bei 1000°C durch einen vorgeschobenen Tempersschritt bei 750°C verdoppelt, was sich folgendermaßen erklären läßt:

Aus den Analysen der bei 750°C getemperten Kristalle ist bekannt, daß sich bei

dieser Temperatur sehr schnell viele kleine Präzipitate bilden. Diese kleinen kristallinen Ausscheidungen wirken als Keime für die Präzipitation während der Temperungen bei 1000°C, so daß sich wesentlich mehr Sauerstoff ausscheiden kann als bei einer Temperung, die nur bei 1000°C stattfindet. Zusammen mit den Ergebnissen aus der FTIR-Analyse sowie der TEM-Analyse ergibt sich folgendes Bild: Durch die IR-Analysen wird nachgewiesen, daß bei einer kombinierten Temperung bei 750°C und 1000°C sehr viele Ausscheidungen (ca. 10^{13} cm^{-3}) mit einem Durchmesser von ca. 800 nm entstehen. Mit den TEM-Analysen werden in lediglich bei 635°C getemperten Kristallen kristalline Ausscheidungen aus fehlgeordnetem Cristobalit (C_D) nachgewiesen. Demgegenüber werden in der Probe, die dem kombinierten Temperzyklus 750°C–1000°C ausgesetzt war, lediglich nichtkristalline Ausscheidungen gefunden. Für kleine Volumina hat GIBBS (1931) gezeigt, daß für die freie Energie ΔG , die zur Bildung eines stabilen und wachstumsfähigen Keims mit dem kritischen Radius r_k notwendig ist, gilt:

$$\Delta G = (1/3) \cdot (4 \pi r_k^2 g_0)$$

g_0 : freie Grenzflächenenergie

Das heißt, 1/3 der Oberflächenenergie $4 \pi r_k^2 g_0$ muß zusätzlich aufgebracht werden, während 2/3 dieser Energie bei der Keimbildung gewonnen werden, da ja die freie Energie der neuen Phase niedriger ist, als die der übersättigten Lösung. Die Änderung des chemischen Potentials $\Delta \mu$ kleiner Teilchen mit dem Radius r läßt sich durch die Gibbs–Thomson Beziehung beschreiben:

$$\Delta \mu = 2 V g_0 / r$$

Die Kombination dieser Beziehungen zeigt, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit in dritter Potenz von der freien Grenzflächenenergie g_0 abhängt. Der durch Reaktion des Sauerstoffs mit dem Silizium entstandene Keim einer SiO_2 -Phase wird aufgrund dieser starken Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von der Grenzflächenenergie versuchen, die Grenzflächenenergie durch Abbau der Übersättigung zu minimieren. Falls dies nicht durch heterogene Keimbildung an Versetzungen oder Fremdatomen möglich ist, wird dies durch die Ausnutzung günstiger Orientierungsbeziehungen geschehen. Dies erklärt, warum bei niedrigen Temperaturen Ausscheidungen von fehlgeordnetem Cristobalit (C_D) entstehen,

denn Cristobalit kristallisiert in derselben Raumgruppe wie Silizium (Fd3m). Die mit 7.12 Å um etwa 30% höhere Gitterkonstante des Cristobalits gegenüber dem Silizium (5.43 Å) führt zu einer starken Verspannung des Gitters, die bei höheren Temperaturen durch die Emission von Silizium-Zwischengitteratomen abgebaut wird, was in dieser Arbeit durch die röntgentopographischen Analysen und Strukturätzungen nachgewiesen wird. Die um den wachsenden Keim entstehenden Fehlpassungsversetzungen wirken als Senken für die diffundierenden Sauerstoffatome, wodurch der Keim rasch wächst. Möglicherweise bildet sich dadurch bei 1000°C eine nicht stöchiometrische SiO_x -Phase. Der Kristallinitätsgrad einer Ausscheidung hängt entscheidend von der Stöchiometrie der sich bildenden Phase ab; die Tendenz zur Nichtkristallinität nimmt mit der Abweichung von der Stöchiometrie zu. Dies könnte erklären, warum sich bei 1000°C nichtkristalline Ausscheidungen bilden.

Nach einer Temperbehandlung bei 1000°C finden sich lediglich am Rand der Probe Ätzgruben, welche die durch die Vorbehandlung des Kristalls eingebrachten Defekte markieren.

Die Größe der Ätzgruben in der Spaltfläche von Probe O31 entspricht der durch Infrarotspektroskopie und TEM-Analyse nachgewiesenen Ausdehnung der Ausscheidungen. Ein Teil der Ätzgruben entspricht in ihrem Habitus den von HEIMANN (1982) beschriebenen Ätzgruben, die sich an extrinsischen Stapelfehlern bilden. Die Existenz von extrinsischen Stapelfehlern zeigt, daß durch die Temperung bei 1000°C die durch Präzipitation des Sauerstoffs bei 750°C entstandenen Spannungen im Kristall durch Emission von Silizium-Zwischengitteratomen abgebaut werden.

Eine bei 1310°C und anschließend bei 1000°C getemperte Probe weist einen 40 µm tiefen von Sauerstoffausscheidungen freien Oberflächenbereich auf. Bei einer Probe, die in der Reihenfolge 1310°C–750°C–1000°C getempert wurde, ist der von Ausscheidungen freie Bereich bereits 100 µm tief. Bei diesen Proben ist der gelöste Sauerstoff aus der Oberfläche in das während der Temperbehandlung aufwachsende Oxid segregiert, wodurch der Sauerstoffanteil in einem Oberflächenbereich unter die Löslichkeitsgrenze absinkt. Bei einer darauf folgenden Temperbehandlung scheidet der in einem schmalen Bereich im Zentrum des Kristalls übersättigt verbliebene Sauerstoff an den während der Aufheiz- und

Abkühlphasen entstandenen Keimen aus.

Die röntgentopographischen Analysen zeigen, daß die Temperbehandlungen oberhalb 1000°C Punktdefektballungen erzeugen, die sich zu charakteristischen Wirbelkontrasten anordnen. Die Dichte der Punktdefektballungen ist bei Probe O31 am höchsten. Nach weiterer thermischer Behandlung bei 1000°C zeigt diese Probe ein noch deutlicher ausgeprägtes Bild der Wirbelkontraste.

Die dreidimensionale Anordnung der Wirbelmuster in Silizium wird in dieser Arbeit erstmals ohne Dekoration durch Metallatome durch Serien von Sektions-topogrammen nachgewiesen. Demnach verlaufen diese Defekte in Form konvexer Schichten durch den Kristall. Die Iso-Konzentrationsflächen der Punktdefektballungen liegen auf der konvexen Wachstumsfläche des Kristalls während der Zucht. Aus diesen Beobachtungen wird ein Modell abgeleitet, wonach die durch Hochtemperaturschritte hervorgerufenen Sauerstoffpräzipitate die während der Einkristallzucht eingebauten Punktdefekte dekorieren.

Die Punktdefekte liegen nach der Zucht übersättigt im Kristall vor. Sie agglomerieren bereits beim Abkühlen sowie auch nach weiterer thermischer Behandlung zu Ballungen und erzeugen vor allem kleinste extrinsische Stapelfehlerscheibchen. Hierher diffundieren bei nachfolgenden Hochtemperaturschritten die Sauerstoffatome. Die Punktdefektballungen ermöglichen heterogene Keimbildung der Sauerstoffpräzipitate. Als Folge unterbleibt die Keimbildung in den Gebieten zwischen den Schichten mit einer hohen Punktdefektdichte weitestgehend, da dort die Übersättigung zur (vor allem homogenen) Keimbildung nicht mehr ausreicht.

Die ESR-Analysen der bei 635°C getemperten Kristalle zeigen einen paramagnetischen Defekt in tetraedrischer Konfiguration. Dieser Defekt läßt sich dem $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder der fehlgeordneten Cristobalit Ausscheidungen zuordnen.

Die Interpretation von WÖRNER und SCHIRMER (1986), die an gleichartig getemperten Proben Resonanzlinien fanden, die sie Coesit-Ausscheidungen im Silizium zuordneten, erscheint im Zusammenhang mit den innerhalb dieser Arbeit anhand eines breiteren Methodenfächers zusätzlich erhaltenen Ergebnissen eher unwahrscheinlich.

Die Ergebnisse der IR- und FTIR-Analysen bestätigen im wesentlichen die Messungen von HROSTOWSKI und KAISER (1959). Es werden lediglich die bereits bekannten Absorptionslinien bei den Wellenzahlen 620, 800, 1060, 1090, 1120 und 1250 cm^{-1} sowie die Änderung der Linie bei 1106 cm^{-1} , die durch die Änderung des Gehaltes an interstitiellem Sauerstoff verursacht wird, beobachtet. Die Linie bei 1250 cm^{-1} wird bei allen Proben (auch unbehandelten) beobachtet, somit kann die Hypothese von SHIMURA et al. (1980), die diese Linie einer Cristobalit-Phase im Silizium zuordneten, widerlegt werden.

Bei Probe O31, bei der 70% des ursprünglich gelösten Sauerstoffs zur Ausscheidung gebracht wurde, zeigt die Infrarot-Analyse, daß die ausgeschiedenen Partikel eine Größe von 800 nm haben.

Die Methode der FTIR-Spektroskopie wird zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentrationen in den Siliziumkristallen eingesetzt. Die rechnerische Auswertung der Intensität der 1106 cm^{-1} -Linie erweist sich als genaue und einfach zu handhabende Sonde zur Bestimmung des Sauerstoffanteils in Silizium.

Die TEM-Analysen zeigen, daß bei einer Temperung in zwei Schritten bei 750°C und nachfolgend bei 1000°C (Probe O31) nichtkristalline SiO_x -Ausscheidungen entstehen, deren Größe 600–1000 nm beträgt. Die mit dem TEM bestimmte Größe der Präzipitate bestätigt so die IR-Analysen, durch die für Probe O31 eine Partikelgröße von ca. 800 nm abgeschätzt wird.

Durch die TEM-Analyse einer bei 635°C getemperten Probe können erstmals Ausscheidungen einer fehlgeordneten Cristobalit-Phase (C_D) nachgewiesen werden. Die Größe der bei dieser Temperatur entstehenden Keime beträgt ca. 150 nm. Die Aussagen von BERGHOLZ et al. (1986), die bei Temperaturen bei 635°C Coesit Ausscheidungen von 4.3 nm Länge gefunden haben wollen, erscheinen durch diese Messungen als unwahrscheinlich.

6.2 System Silizium-Bor

Die Dotierung der Proben mit Bor wurde mit den bekannten Diffusionsverfahren aus BN- und BBr₃-Quellen durchgeführt. Zusätzlich wurden Proben durch Ionenimplantation dotiert. In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, zwei neue Verfahren zu charakterisieren: die Dotierung aus einer Sol-Gel-Quelle und die Anwendung des H₂-Prozesses.

Durch die REM-Aufnahmen an geätzten und nicht geätzten Proben in Verbindung mit einer wellenlängendispersiven Röntgenmikroanalyse an Proben, die mit Bor aus einer BN-Quelle nach dem Standardverfahren dotiert waren, werden endotaktische Ausscheidungen einer Siliziumborid-Phase gefunden, die sich koplanar zu {111}-Flächen in der Siliziumoberfläche gebildet haben. Der Nachweis endotaktischer Borid-Phasen in Silizium kann erstmals in dieser Arbeit geführt werden und wurde durch die Verwendung eines neuentwickelten Spektrometers, mit dem sich erstmals Bor-K_α-Strahlung nachweisen läßt, ermöglicht.

Die aus einer BBr₃-Quelle dotierten Kristalle zeigen von allen dotierten Proben die höchste, die implantierten Proben die niedrigste Versetzungsdichte. Von diesem Standpunkt aus scheint die Ionenimplantation das geeignete Verfahren zur Herstellung bordotierter Schichten zu sein, die maximal implantierbare Konzentration an Boratomen reicht aber für viele Anwendungen nicht aus.

Die Borkonzentration in der Oberfläche der nach dem H₂-Verfahren dotierten Probe ist so hoch, daß die strukturierende Wirkung der Ätzlösung versagt. Die Siliziumboridschicht ist gegen die verwendete Ätzlösung sogar resistent. Dies ist zwar für den Nachweis von Versetzungen ein Nachteil, eröffnet aber folgende technische Anwendungsmöglichkeit: Siliziumkristalloberflächen, die hoch mit Bor dotiert sind, erlangen in der Herstellung dreidimensionaler Strukturen wie z.B. Sensoren, mikromechanische Bauelemente oder Röntgenstrahlmasken für photolithographische Anwendungen zunehmende Bedeutung. Der Grund dafür ist die niedrige Ätzrate, die bordotiertes Silizium gegenüber anisotropen Ätzlösungen wie z.B. KOH aufweist. Eine leitfähige Boridschicht, die nicht von einer Silizium angreifenden Ätzlösung aufgelöst wird, ermöglicht die Herstellung der erwähnten Bauelemente, ohne daß aufwendige Verfahren, mit denen die Abtragung kontrolliert und bei Erreichen einer bestimmten Schicht-

dicke abgebrochen wird, eingesetzt werden müssen.

Die röntgentopographischen Aufnahmen zeigen bei den bordotierten Proben das durch Sauerstoffausscheidungen verursachte Bild von Wirbeldefekten.

Die Dotierung mit Bor verursacht in der Oberfläche der Kristalle eine Kontraktion des Gitters. Die dadurch entstehenden Spannungen werden durch Versetzungen abgebaut, die im Translationstopogramm schwache horizontale Streifungen verursachen. Weitere mit der Röntgentopographie nachweisbare Defekte werden außer bei einer mit dem H₂-Verfahren dotierten Probe nicht gefunden.

Bei einer mit dem H₂-Prozeß dotierten Probe wird durch die Röntgentopographie nachgewiesen, daß die Borid-Phase in der Oberfläche einen geschlossenen Film bildet.

Als wesentliches Ergebnis der elektrischen Widerstandsmessungen ist hervorzuheben, daß der Widerstand einer mit dem H₂-Prozeß behandelten Probe niedriger ist, als der einer mit dem Standardverfahren bei gleicher Temperatur und Temperzeit diffundierten Probe. Die zeitliche Änderung des Widerstandes als Funktion der Dotierzeit verläuft dagegen wesentlich langsamer als die bei den anderen verwandten Dotierverfahren und folgt einem $t^{1/4}$ -Gesetz.

Die Oxidation einer solchen Probe führt zu einer sprunghaften Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Dieses Verhalten zeigt, daß der elektrische Widerstand von Probe B21 durch zwei parallele Schichten mit guter elektrischer Leitfähigkeit – eine Siliziumboridschicht und eine hochdotierte Siliziumschicht – bestimmt wird. Die insgesamt langsamere zeitliche Änderung des elektrischen Widerstandes wird durch die Auflösung der Siliziumboridschicht verursacht, aus der die Boratome in das Siliziumsubstrat diffundieren. Die Auflösung der Boridschicht folgt ebenso wie die Eindiffusion des Bors in das Substrat einem $t^{1/2}$ -Gesetz, die gesamte zeitliche Änderung des Widerstandes ist also durch das Produkt beider Diffusionsgesetze gegeben und folgt somit einem $t^{1/4}$ -Gesetz.

Auf den mit dem Sol-Gel-Verfahren dotierten Proben befinden sich nach der

Herstellung dunkle Flecken, die eine niedrige elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Die Gleichförmigkeit der Verteilung des elektrischen Widerstandes auf diesen Proben ist gering.

Die höchste Gleichförmigkeit des elektrischen Widerstandes bei gleichzeitig niedrigster Borkonzentration zeigen die implantierten Proben.

Die durch REM-Aufnahmen gefundenen endotaktischen Ausscheidungen in den nach dem Standardverfahren dotierten Proben wurden durch Elektronenbeugungsaufnahmen als SiB_6 -Phase identifiziert.

Die TEM-Analyse von Probe B21, die mit dem H_2 -Verfahren dotiert wurde, zeigt ebenfalls, daß durch dieses Dotierverfahren in der Oberfläche des Siliziumkristalls eine geschlossene SiB_6 -Schicht entsteht.

Mit SIMS-Analysen konnte das Vorliegen einer geschlossenen Siliziumboridschicht von 6 nm Dicke auf den mit dem H_2 -Verfahren dotierten Kristallen nachgewiesen werden. Zwischen der SiB_6 -Schicht und dem Siliziumsubstrat sammeln sich an den Fehlpassungsversetzungen Schwermetallverunreinigungen. Der Brechungsindex der Siliziumboridschicht beträgt $n = 1.81$.

Die Siliziumboridschicht reagiert bei 750°C vollständig mit H_2O zu B_2O_3 und SiO_2 . Die Schwermetallverunreinigungen werden im Borglas gebunden und können bei der Reinigung der Proben in HF mit dem Glasfilm entfernt werden.

Damit wird gezeigt, daß sich das H_2 -Verfahren nicht nur zur Herstellung gleichmäßig dotierter Schichten sondern auch als Methode für das extrinsische Gettern eignet, denn die Grenzschicht zwischen Siliziumborid und Substrat dient als Senke für die im Silizium diffundierenden Schwermetalle. Durch den Einsatz neuartiger Ventile und Regler und unter Verwendung von H_2 statt H_2O wurde das H_2 -Verfahren optimiert und sollte sich somit großtechnisch nutzen lassen.

Neben den bekannten Banden des Sauerstoffs im Silizium werden mit der IR-Spektroskopie bei folgenden Wellenzahlen weitere, zum Teil bisher nicht bekannte, Banden gefunden:

B1: 515cm⁻¹
B2: 560cm⁻¹
B3: 740cm⁻¹
B4: 870cm⁻¹
B5: 950cm⁻¹
B6: 1490cm⁻¹

Die Linien B2, B3, B4 und B5 werden erstmals nachgewiesen, dies war nur durch Verwendung eines FTIR-Spektrometers möglich.

Mit einem einfachen theoretischen Ansatz können nicht nur die beobachteten Linien erklärt werden, mit dieser Methode wird auch eine Bande, die dem substitutionellen Kohlenstoff zugeordnet ist, theoretisch vorausgesagt. Bei der vorhergesagten Wellenzahl von 1300 cm⁻¹ wird bei hoher Signalverstärkung eine Absorption registriert.

Vorhandene Literaturangaben können zusätzlich in die Theorie eingearbeitet und fehlerhafte Literaturangaben korrigiert werden. Hier sei insbesondere die Arbeit von FISCHER (1984) genannt, der eine Linie bei 287cm⁻¹ dem substitutionellen Bor zuordnete, obwohl seine Proben lediglich mit 10¹⁴ at.cm⁻³ Bor zusätzlich aber mit 10¹⁶ at.cm⁻³ Indium dotiert waren. Die genannte Absorptionslinie paßt exakt zur angewandten Theorie, wenn man sie dem substitutionellen Indium zuschreibt.

Die Methode der FTIR-Spektroskopie eignet sich offensichtlich hervorragend zur Analyse von Verunreinigungen in Silizium, während die herkömmliche IR-Spektroskopie auf Grund der geringen Intensität der Strahlung in vielen Fällen nicht in der Lage ist die verwendeten Proben zu durchstrahlen.

Falls die Intensität der gefundenen Linien in einem einfachen Zusammenhang mit der Konzentration der Dotierstoffe und Verunreinigungen steht, bietet sich mit der FTIR-Spektroskopie eine schnelle und vor allem zerstörungsfreie Analyse-möglichkeit des Siliziums.

6.3 Erörterung der erzielten Ergebnisse im Zusammenhang mit der Zielsetzung – Ausblick

Die vergleichenden Untersuchungen an den Systemen Si-O und Si-B führten zur Charakterisierung der bei verschiedenen Temperbehandlungen auftretenden Defektypen und – sowohl für das System Si-B als auch für das System Si-O – zur erstmaligen Bestimmung der Ausscheidungskinetik und der Natur der ausgeschiedenen Phasen. Die Resultate konnten nur durch die kombinierte Anwendung verschiedener Analysemethoden auf unterschiedlich behandelte Kristalle erzielt werden. Dies erklärt auch teilweise die widersprüchlichen Ergebnisse in der bekannten Literatur; die dort beschriebenen und interpretierten Ergebnisse wurden in den meisten Fällen durch die isolierte Anwendung und Betrachtung lediglich einer Analysemethode gewonnen.

Durch die Analyse der Ausscheidungskinetik im System Si-O wurde erstmals nachgewiesen, daß bei niedrigen Temperaturen (600°C bis 850°C) eine chemische Reaktion und nicht ein diffusiver Platzwechselmechanismus die Ausscheidungs-geschwindigkeit bestimmt. In diesem Zusammenhang erscheint die Verteilung der Ausscheidungen, wie sie sich in den röntgentopographischen Aufnahmen darbietet, in einem neuen Licht.

Verschiedene Autoren (z.B. HAKEN, 1982) haben gezeigt, daß bei gewissen chemischen Reaktionen die Reaktanden räumliche Muster ausbilden. Derartige Musterbildungen charakterisieren Unordnungs-Ordnungs-Übergänge. Die theoretische Behandlung führt zu sogenannten "Reaktions-Diffusionsgleichungen", die "stabile" und "instabile" Lösungen haben, wobei bereits kleinste Schwankungen der Variablen einen Übergang von einer "stabilen" zu einer "instabilen" Lösung verursachen. Die "stabile" Lösung unterscheidet sich dadurch von der "instabilen", daß bei der ersteren die Konzentration eines Reaktionsproduktes räumlich homogen verteilt ist, während im zweiten Fall eine räumlich inhomogene Verteilung auftritt, wie sie in dieser Arbeit durch die röntgentopographischen Analysen gefunden wurde. Eine Beschreibung des Ausscheidungsmechanismus von Sauerstoff in Silizium mit einer solchen "Reaktions-Diffusions-Gleichung" ließe sich aber nur dann erfolgreich anwenden, wenn man annimmt, daß die Leerstellenkonzentration im Silizium bei 750°C erheblich höher ist, als in der Literatur bisher angenommen wird. Tatsächlich wurde die Leerstel-

lenkonzentration bei der erwähnten Temperatur nie gemessenen, lediglich die bei höheren Temperaturen ermittelten Daten wurden extrapoliert. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, in weiteren Versuchen die Leerstellenkonzentration bei niedrigen Temperaturen zu bestimmen, möglicherweise erhält man dadurch Hinweise auf einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang des Ausscheidungsverhaltens des Sauerstoffs bei Temperaturen oberhalb von 850°C.

Falls sich diese Vermutungen bestätigten, wären die prozeßtechnischen Auswirkungen enorm, denn dadurch ließe sich das Verhalten des Sauerstoffs bei Temperaturen um 700°C erheblich besser vorausbestimmen, was unmittelbar zu einer höheren Fertigungsausbeute führen könnte.

7. Literaturverzeichnis

ABE, T., SAMIZO, T., MRYUANA, S.:
Jap. J. Appl. Phys., 5 (1966), 458

ARABEI, B.:
Russ. Inorg. Mat. 15 (1979), 1251

ARMAGLIATTO, A., NOBILI, D., OSTOJA, P., SERVIDORI, M., SOLMI, S.:
Semiconductor Silicon 1977 S. 638
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1977

ARAI, E., NAKAMURA, H., TERUNUMA, Y.:
J. Electrochem. Soc., 120 (1973), 980

AUGUSTUS, P.:
Semiconductor International, 11 (1985), 88

BARRACLOUGH, K., SERIES, R., RAE, G., KEMP, S.:
Semiconductor Silicon 1986 S. 129
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1986

BEAN, A., NEWMAN, R.:
J. Phys. Chem. Solids 32 (1971), 1211

BERNEWITZ, L., KOLBESEN, B., MAYER, K., SCHUH, G.:
Appl. Phys. Lett., 23 (1974), 277

BERGHOLZ, W., HUTCHINSON, J., BROOKER, G.:
Semiconductor Silicon 1986 S. 874
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1986

BOGENSCHÜTZ, A.:
Ätzpraxis für Halbleiter, Karl Hanser Verlag 1967

BOURRET, A.:
Thirteenth International Conference on Defects in Semiconductors
Ed: KIMERLING, L., PARSEY, J.
The Metallurgical Society of AIME, Coronado CA 1984

BOURRET, A., THIBAUT-DESSEAUX, J., SEIDMAN, B.:
J. Appl. Phys., 55 (1984), 825

BOURRET, A., COLLIÈRE, C.:
Ultramicroscopy, 9 (1982), 183

BUNDY, F., KASPER, J.:
Science, 139, 340 (1963)

CAZCARRA, V., ZUNINO, P.:
J. Appl. Phys. Lett., 40 (1982), 336

CHARTIER, C., SIBLEY, C.:
Solid State Technology 31 (1975), 2

- CHIKAWA, J., SHIRAI, S.:
J. Cryst. Growth, 39 (1977), 120
- CORBETT, J., MAC DONALD, R., WATKINS, G.:
J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964), 873
- COTTRELL, A., BILBY, A.:
Proc. Phys. Soc. A62, 49 (1949)
- DASH, W.:
J. Appl. Phys. 30 (1959), 459
- DIGGES, T., SHIMA, R.:
J. Crystal Growth 50 (1980), 865
- DITRICH, N., BAE, M.:
Solid State Techn., 7 (1980), 121
- EHRHARDT, P.:
Dünne Schichten und Schichtsysteme
17. IFF Kurs, KFA Jülich 1986
- FISCHER, D.:
J. Appl. Phys. 56 (10), 1984
- FLÖRKE, O.W.:
Silicates Industriels, 26, (1961), 415-418
- FLÖRKE, O.W.:
Z. Krist., 118, (1963), 470-472
- FLÖRKE, O.W.:
Fortschr. Mineral. 44, 2, (1967), 181-230
- FÖLL, H., KOLBESEN, B.:
Appl. Phys., 8 (1975), 319
- FÖLL, H., GÖSELE, U., KOLBESEN, B.:
Semiconductor Silicon 1977 S. 565
The Elect. Chem Soc., Pennington NJ 1977
- FÖLL, H., GÖSELE, U., KOLBESEN, B.:
J. Crystal Growth, 40 (1977), 90
- FULLER, C., DITZENBERGER, J., HAMAY, N., BUEHLER, E.:
Phys. Rev., 96 (1954), 833
- GATOS, H., LAVINE, M.:
J. Appl. Phys., 31 (1960), 743
- GIBBONS, J.F., JOHNSON, W., MULROIE, S.:
Projected Range in Semiconductor, Academic Press. N.Y.
(1975) Vol.2 (Dowden, Hutchinson, Ross, Ed.)

GIBBS, J.:
Collected works, Longman, Green, New York 1931 S.322

GIESE, U., SELBACH, E.:
Zur Veröffentlichung vorgesehen

GMELIN:
Handbuch der anorganischen Chemie Bd. 15A und B, 8.te Ausgabe (1984)
Gmelin-Institut für anorganische Chemie

GÖSELE, U., TAN, T.:
Appl. Phys. A, 28 (1982), 79

HAAS, C.:
J. Phys. Chem. Solids 15 (1960), 108

HABERLE, K.:
Herstellung und Eigenschaften kathodisch aufgestäubter
SiO₂ und SiO₂-polySi-Schichten für die MOS Technologie
Dissertation, RWTH Aachen, 1978

HAKEN, H.:
Synergetik, Springer Verlag 1982

HARTMANN, P., PERDOK, W.G.:
Acta. Cryst., 8 (1955), 49

HARTH, W.:
Halbleitertechnologie
Teubner Studienskript 1981

HAUL, R., DOMBGEN, G.:
Ber. Bunsenges. phys. Chem., 66 (1962), 636

HEIMANN, R.:
Auflösung von Kristallen, Springer Verlag 1984

HEIMANN, R.:
Principles of chemical etching
Crystals 8, Springer Verlag Berlin (1982)

HELMREICH, D., SIRTIL, E.:
Semiconductor Silicon 1977 S. 626
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1977

HERZOG, H., CSEPREGI, L., SEIDEL, H.:
J. electr. Soc., 131 (1984)

HORNBOGEN, E.:
Durchstrahlungselektronenmikroskopie fester Stoffe
Verlag Chemie 1971

HORNSTRA, J.:
J. Phys. Chem. Solids, 5 (1958), 129

HROSTOWSKI, H., KAISER, R.:
Phys. Rev., 107 (1957), 966

HROSTOWSKI, H., KAISER, R.:
J. Phys. Chem. Solids, 9 (1959), 214

HU, S.M.:
J. Appl. Phys., 51 (1980), 5945

IBACH, H., LOTH, H.:
Festkörperphysik, Springer Verlag 1981

JAHN, C.:
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum

KAISER, W.:
Phys. Rev., 105 (1957), 1751

KAISER, W., KECK, P., LANGE, H.:
Phys. Rev., 101 (1956), 1264

KAISER, W., KECK, P.:
J. Appl. Phys., 28 (1957), 882

KASPER, J., RICHARDS, S.:
Acta Cryst. (1964) 17, 752

KELLER, W.:
J. Appl. Phys., 55 (1984), 3471

KIM, K., LANGLOIS, W.:
Semiconductor Silicon 1986 S. 153
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1986

KITTEL, C.:
Einführung in die Festkörperphysik
R. Oldenbourg Verlag, München, Wien 1969

KLAAR, D.:
GFE der RWTH Aachen, Private Mitteilung, 1984

KLAPPER, H.:
Röntgentopographische Untersuchungen von Gitterstörungen in Benzil
Einkristallen
Dissertation, Köln 1970

KLAPPER, H.:
Untersuchungen der Geometrie eingewachsener Versetzungen in lösungs-
gezüchteten Kristallen
Habilitationsschrift, Aachen 1975

KLEBER, W.:
Einführung in die Kristallographie
11. Aufl. VEB Verlag Technik, Berlin 1971

- KNECHT, D.:
Fa. BIO-RAD, Düsseldorf, Private Mitteilung, 1986
- DE KOCK, A.:
Appl. Phys. Lett., 16 (1970), 100
- KRISHNAN, K.:
Semiconductor Processing, ASTM 850, Ed. C. Gupta (1984)
- KUSHNER, R.:
ECS 1972, Fall Meeting Abstract S. 643
- LANG, A.:
Proc. Roy. Soc., A278 (1964), 234
- LANG, A.:
J. Appl. Phys., 30 (1959), 1748
- LIVINGSTONE, F., MESSOLAROS, S., NEWMAN, R., PIKE, B., STEWARD, R.,
BINNS, M., BROWN, W., WILKES, J.:
J. Phys. Chem.: solid State Physics, 17 (1984), 6253
- LOGAN, R., PETERS, A.:
J. Appl. Phys. 28 (1959), 1627
- MAHER, D., STAUDINGER, A., PATEL, J.:
J. Appl. Phys., 47 (1976), 3813
- MAYER, H., MEHRER, H., MAIER, K.:
Proc. Int. Conf. Rad. Effects in Semicond.
Dubrovnik (1976)
- MEYER, K.:
Physikalisch-chemische Kristallographie
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977
- MOFFAT, W.:
The handbook of binary phase diagrams (General Electric Co. 1981)
- NABARRO, F.R.N.:
Theory of Crystal Dislocations, Oxford at the Clarendon Press 1967
- NEWMAN, R., WILLIS, J.:
J. Phys. Chem. Solids 26, 373 (1965)
- NEWMAN, R., OATES, A., LIVINGSTONE, F.:
J. Phys. C, 16 (1983), L667
- NOZAKI, T., YATSURUGI, Y., AKIYAMA, N.:
J. electr. chem. Soc., 117 (1970), 1567
- OHWA, M., HIGUCHI, T., TOJI, E., WATANABE, M., HOMMA, K., TAKASU, S.:
Semiconductor Silicon 1986 S. 117
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1986

- OLIVIER, M.:
Etude de Defauts de Structure Apparaissant Dans le Silicium Apres
Recuit et Lies a la Presence D'Oxygene
Dissertation Univ. Grenoble (1976)
- OURMAZD, A., BOURRET, A., SCHRÖTER, W.:
J. Appl. Phys., 56 (1984), 1670
- PAJOT, B.:
Physica, 117B & 118B (1983), 110
- PANKOVE, J., ZANZUCCHI, P., MAGEE, C., LUCOVSKY, G.:
Appl. Phys. Lett. 46 (4) 1985
- PATEL, J.:
Semiconductor Silicon 1977, S.521
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1977
- PATEL, J.:
Semiconductor Silicon 1981, S. 189
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1981
- PATEL, J., CHAUDHURI, A.:
J. Appl. Phys., 33 (1962), 2223
- PATEL, J., JACKSON, K., REISS, H.:
J. Appl. Phys. 48 (1977), 5279
- PATEL, J., AUTHIER, A.:
J. Appl. Phys. 46 (1975), 118
- PAULING, L.:
The nature of the chemical bond, Cornell University Press, N.Y., 1960
- PECHAR, F.:
Cryst. Res. & Techn., 20, Nr.2 (1985), 239
- PETROFF, P., DE KOCK, A.:
J. Crystal Growth, 30 (1975), 117
- PLASKETT, T.:
Trans. Mat. Soc. AIME, 233 (1965), 809
- RAVI, K.H.:
Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon
Wiley Interscience Publications, New York 1981
- ROEKSNOER, R., VAN DEN BOOM, M.:
J. Cryst. Growth 30, 117 (1975)
- RUGE, I.:
Halbleitertechnologie, Springer Verlag, Berlin 1975

- RUPPRECHT, D., STACH, J.:
J. Electr. Chem. Soc., 120, Nr.9 (1973), 412
- SCHLACHETZKI, A., v. MÖNCH, W.:
Integrierte Schaltungen
Teubner Studienskript 1978
- SCHMALZRIED, H.:
Festkörperreaktionen – Chemie des festen Zustands
Verlag Chemie 1971
- SCHOLKE, H.:
Mitteilung der Fa. Leybold-Heraeus, 1984
- SECCO D'ARRAGONA, F.:
J. Electr. Chem. Soc., 119 (1972), 948
- SIEVERT, D.:
Mitteilung der Fa. Riedel-deHaen, 1984
- SHIMURA, F., TSUYA, H.:
J. Electrochem. Soc., 5 (1982), 1062
- SHIMURA, F., TSUYA, H., KAWAMURA, T.:
J. Appl. Phys., 51 (1980), 269
- SHIMURA, F.:
J. Cryst. Growth. 54 (1981), 588
- SHIMURA, F., BAIARDO, J., FRAUNDORF, P.:
Appl. Phys. Lett., 46 (1985), 941
- SIRTL, E., ADLER, A.:
Z. Metallkunde, 52 (1961), 529
- SMITH, S., ANGRESS, J.:
Phys. Lett. 6, 131 (1963)
- STALLHOFER, P.:
Seminar der Fa. BIO-RAD, München, 31.1.85
- STAVOLA, M., SNYDER, L.:
Defects in Silicon, S. 71: Ed. W. Murray Bullis, L. Kimerling
Electrochem. Soc. Pennington NJ 1981
- STRANSKI, I.:
Z. Phys. Chem., 136 (1928), 259
- SUEZAWA, M., SUMINO, K., IWAIZUMI, M.:
J. Appl. Phys. 54 (11), 6594 (1983)
- SUZUKI, T., ISAWA, N., HOSHI, K., KATO, Y., OKUBO, Y.:
Semiconductor Silicon 1986 S. 142
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1986

- SZE, S.M.:
VLSI Technology , McGraw Hill 1983
- TAKANO, Y., MAKI, M.:
Semiconductor Silicon 1973 S. 469
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1973
- TAN T., TICE, K.:
Phil. Mag., 34 (1976), 615
- TAN, T., GÖSELE, U.:
Appl. Phys., A37 (1985), 1–17
- TEAL, G., LITTLE, J.:
Phys. Rev. 78 (1950), 647
- TEMPELHOFF, K., SPIEGELBERG, F.:
Semiconductor Silicon 1977 S. 585
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1977
- TEMPELHOFF, K., HAHN, B., GLEICHMANN, R.:
Semiconductor Silicon 1981 S. 244
The Electrochemical Society, Pennington N.J. 1981
- TSAI, J.C.C.:
Ed: SZE, S.M.
VLSI Technology, McGraw Hill 1983
- VICK, G., WHITTLE, K.:
J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 1142
- WADA, K., INOUE, N., KORHA, K.:
J. Cryst. Growth 49, 749 (1980)
- WEDLER, G.:
Physikalische Chemie
Verlag Chemie, Weinheim (1982)
- WOLF, S., TAUBER, R.N.:
Silicon Processing for the VLSI Era – Volume 1: Process Technology
Lattice Press, Sunset Beach CA (1987)
- WENTORF, R., KASPER, J.:
Science 139, 338 (1963)
- WÖRNER, R., SCHIRMER, O.:
Phys. Rev. B, 34, Nr.2 (1986), 1381
- WRIGHT-JENKINS, M.:
J. Elect. Chem. Soc., 124 (1977), 757
- YATSURUGI, Y., AKIYAMA, N., ENDO, Y., NOZAKI, T.:
J. Electrochem. Soc., 120 (1973), 976

YONENAGA, I., SUMINO, K.:
Jap. J. Appl. Phys., 121 (1982), 47

ZOLTAI, T., BUEGER, M.:
Z. Krist. Bd 111 (1959), 129

ZULEHNER, W., HUBER, D.:
Czochralski Grown Silicon Crystals, Band8,
Springer Verlag 1982

JCPDS Powder Diffraction File,
JCPDS International Center for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylv-
ania (1981)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. O.W. Flörke danken wir aufrichtig für die Ermutigung zu dieser Arbeit, die Übernahme der Betreuung, die Bereitstellung der Proben und der Arbeitsplätze sowie seine zahlreichen wertvollen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. K. Sahl sind wir für die Übernahme des Korreferats und seine ständige Bereitschaft zu weiterführenden Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet.

Für die Anfertigung der röntgentopographischen Aufnahmen und seine wertvollen Hinweise bei der Auswertung derselben bedanken wir uns besonders herzlich bei Herrn Prof. Dr. H. Klapper (RWTH Aachen).

Bei Herrn Dr. Beske und Herrn Holzbrecher (KFA Jülich) bedanken wir uns für die Durchführung einiger SIMS-Analysen, bei Herrn Dipl.-Min. H.W. Vollmer für seine hilfreiche Unterstützung bei den TEM-Analysen sowie bei den Herren Dipl.-Min. R. Pankrath und Dipl.-Phys. R. Wörner für ihre Hilfe bei der Durchführung der ESR-Messungen.

Herr Oly fertigte die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen für uns an, Frau A. Fischer führte zahlreiche fototechnische Arbeiten für uns durch; Herr Pospiech leistete uns wertvolle Unterstützung bei der Durchführung experimenteller Arbeiten. Ihnen allen sowie zahlreichen nichtgennanten Kolleginnen und Kollegen sei an dieser Stelle für Ihre Hilfsbereitschaft ganz herzlich gedankt.

Den Firmen NICOLET und BIO-RAD haben wir für die Möglichkeit der unentgeltlichen Nutzung ihrer FTIR-Meßgeräte zu danken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

geboren am	23.12.1957
in	Bochum
Eltern	Artur Giese, Betriebsleiter, und Helene Giese, geb. Henke
Familienstand	verheiratet mit Jutta Giese, geb. Frank

Ausbildungsdaten

Schul Ausbildung	1964 - 1967	Volksschule, Bochum-Langen- dreer
	1967 - 1976	Lessing-Gymnasium, Bochum; Abschluß: Abitur
Wehrdienst	1976 - 1977	
Hochschulstudium	1977 - 1983	Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum
Studienschwerpunkte		Kristallographie, Physikali- sche Chemie, Werkstoffkunde
Examen	1983	Diplom im Hauptfach Kristal- lographie

Berufstätigkeit

	1983 - 1984	Wissenschaftlicher Mitarbei- ter am Lehrstuhl für Kri- stallographie der Ruhr Uni- versität Bochum
	1984 - 1985	Prozeßingenieur im <i>bipolar frontend</i> der TEXAS INSTRU- MENTS Deutschland GmbH, Freising
	seit 1.1.1986	Produkt Marketing Ingenieur für applikationsspezifische ICs (ASICs) bei der NEC Electronics (Europe) GmbH

Lebenslauf

Persönliche Daten

geboren am	9.4.1955
in	Dünfus/Elfel
Eltern	Peter Selbach, Lehrer und Agnes Selbach, geb. Kluwig
Familienstand	verheiratet mit Ulla Selbach, geb. Flecken

Ausbildungsdaten

Schul Ausbildung	1961 - 1966	Grundschule, Wittlich
	1966 - 1972	Gymnasium, Wittlich
	1972 - 1974	Fachoberschule, Wittlich
	1978	nach Abschluß des Wehrdien- stes Externenprüfung am Hum- boldt-Gymnasium, Solingen; Abschluß: Abitur
Hochschulstudium	1978 - 1981	Physik, Grundstudium, Univer- sität Wuppertal
	1981 - 1984	Physik, Hauptstudium, RWTH Aachen
Studienschwerpunkte		Festkörperphysik und physika- lische Meßtechnik
Examen	1984	Diplom im Hauptfach Physik

Berufstätigkeit

1984 - 1985	Prozeßingenieur im <i>bipolar frontend</i> der TEXAS INSTRU- MENTS Deutschland GmbH, Freising
seit 1.1.1986	Applikationsingenieur für an- wendungsspezifische ICs bei der NEC Electronics (Germany) GmbH

